

OPTICAL FILM AND POLARIZING PLATE AND DISPLAY DEVICE USING THE SAME AND ULTRAVIOLET RAY-ABSORBING POLYMER

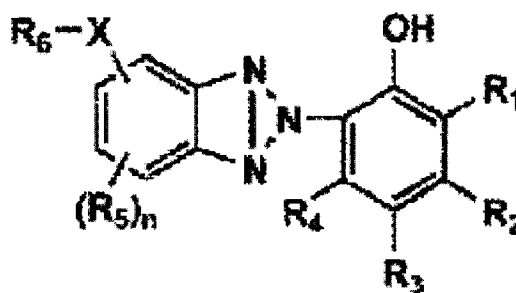
Patent number: JP2003113317
Publication date: 2003-04-18
Inventor: ONO KAORI; MICHIMASHI ISAMU; MIURA AKIO
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: C08F20/36; C08F20/60; C08J5/18; C08K5/3467; C08L1/00; C08L33/14; C08L33/24; C08L101/00; G02B5/22; G02B5/30; G02F1/1335; C09K3/00; C08F20/00; C08J5/18; C08K5/00; C08L1/00; C08L33/00; C08L101/00; G02B5/22; G02B5/30; G02F1/13; C09K3/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08F20/36; C08F20/60; C08J5/18; C08K5/3467; C08L1/00; C08L33/14; C08L33/24; C09K3/00; G02B5/22; G02B5/30; G02F1/1335
- european:
Application number: JP20010308587 20011004
Priority number(s): JP20010308587 20011004

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003113317

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical film having excellent UV ray-absorbing characteristics, transparency, durability (bleedout trouble) and light resistance, and to provide a polarizing plate and a display device using the same, respectively. SOLUTION: This optical film is characterized by containing at least one ultraviolet ray absorbent represented by general formula (1) [(n) is an integer of 0 to 3; R₁ to R₅ are each H, a halogen atom and a substituent; X is COO, CONR₇, OCO or NR₇CO; R₆ is H, an alkyl, an alkenyl, an alkynyl or an aryl; R₇ is H, an alkyl or an aryl].

一般式(1)



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-113317

(P2003-113317A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	2 H 0 4 8
C 0 8 F 20/36		C 0 8 F 20/36	2 H 0 4 9
20/60		20/60	2 H 0 9 1
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 4 F 0 7 1
C 0 8 K 5/3467		C 0 8 K 5/3467	4 J 0 0 2
審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 32 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-308587(P2001-308587)

(22)出願日 平成13年10月4日(2001.10.4)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 大野 香織

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 道端 勇

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 三浦 紀生

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学フィルム及びそれを用いた偏光板と表示装置と紫外線吸収性ポリマー

(57)【要約】

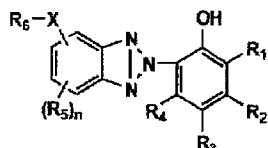
基又はアリール基を表す。]

【課題】 本発明の目的は、紫外部の吸収特性、透明性、耐久性（ブリードアウト故障）及び耐光性に優れた光学フィルムとそれを用いた偏光板及び表示装置を提供することにある。

【解決手段】 下記一般式（1）で表される紫外線吸収剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする光学フィルム。

【化1】

一般式(1)



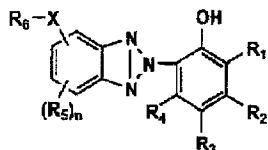
〔式中、nは0～3の整数を表し、R1～R5は水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、Xは-COO-、-CONR7-、-OCO-又は-NR7CO-を表し、R6は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表される紫外線吸収剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする光学フィルム。

【化1】

一般式(1)

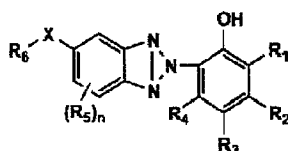


〔式中、nは0～3の整数を表し、R1～R5は水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、Xは-COO-、-CONR7-、-OCO-又は-NR7CO-を表し、R6は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、R7は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。〕

【請求項2】 前記一般式(1)で表される紫外線吸収剤が、下記一般式(2)で表される紫外線吸収剤であることを特徴とする請求項1に記載の光学フィルム。

【化2】

一般式(2)

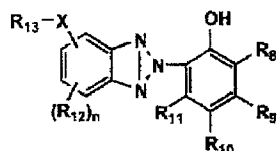


〔式中、n、R1～R6及びXは、前記一般式(1)に記載のそれらと同義である。〕

【請求項3】 下記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

【化3】

一般式(3)



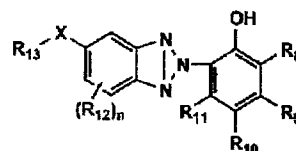
〔式中、nは0～3の整数を表し、R8～R12は水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、Xは-COO-、-CONR14-、-OCO-又は-NR14CO-を表し、R13は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、R14は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。但し、R8～R14で表される基のいずれか一つは重合性基を部分構造として有する。〕

【請求項4】 前記一般式(3)で表される紫外線吸収モノマーが、下記一般式(4)で表される紫外線吸収モノ

イルム。

【化4】

一般式(4)

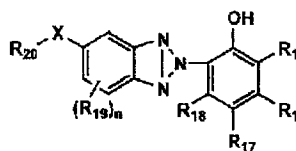


〔式中、n、R8～R13及びXは、前記一般式(3)に記載のそれらと同義である。〕

【請求項5】 前記一般式(3)及び(4)で表される紫外線吸収モノマーが、下記一般式(5)で表される紫外線吸収モノマーであることを特徴とする請求項3又は4に記載の光学フィルム。

【化5】

一般式(5)



〔式中、nは0～3の整数を表し、R15～R19は水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表し、Xは-COO-、-CONR21-、-OCO-又は-NR21CO-を表し、R20は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアリール基を表し、R21は水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。但し、R20で表される基は重合性基を部分構造として有する。〕

【請求項6】 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーの重量平均分子量が2,000以上30,000以下であることを特徴とする請求項3～5のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項7】 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマーの含有量が1～70質量%であることを特徴とする請求項3～6のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項8】 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマー以外の共重合成分が、親水性のエチレン性不飽和モノマーを少なくとも1種含有することを特徴とする請求項3～7のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項9】 セルロースエステルを含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項10】 一次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上である二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【請求項11】 膜厚が20～65μmであることを特

イルム。

【請求項12】 請求項1～11に記載の光学フィルムを用いることを特徴とする偏光板。

【請求項13】 請求項1～11に記載の光学フィルムを用いることを特徴とする表示装置。

【請求項14】 前記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーから誘導される紫外線吸収性ポリマー。

【請求項15】 前記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーが、前記一般式(4)で表される紫外線吸収性モノマーであることを特徴とする請求項14に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【請求項16】 前記一般式(3)及び(4)で表される紫外線吸収モノマーが、前記一般式(5)で表される紫外線吸収モノマーであることを特徴とする請求項14又は15に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【請求項17】 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーの重量平均分子量が2,000以上30,000以下であることを特徴とする請求項14～16のいずれか1項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【請求項18】 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマーの含有量が1～70質量%であることを特徴とする請求項14～17のいずれか1項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【請求項19】 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマー以外の共重合成分が、親水性のエチレン性不飽和モノマーを少なくとも1種含有することを特徴とする請求項14～18のいずれか1項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光学用途に利用される光学フィルムに関し、特に、液晶表示装置等に用いられる偏光板用保護フィルム、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、プラズマディスプレイに用いられる反射防止フィルムなどの各種機能フィルム、又、有機ELディスプレイ等で使用される各種機能フィルム等にも利用することができる光学フィルムとそれに用いる紫外線吸収性ポリマーに関するものである。更に詳しくは、特定の構造を有する紫外線吸収剤を含み、不要な着色がなく、色再現性に優れ、耐久性、耐光性にも優れた光学フィルムとそれを用いた偏光板及び表示装置と紫外線吸収性ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】上述の技術分野で用いられている光学フィルムは、紫外線を含む光に晒されると分解が促進され強度低下を引き起こすと同時に、変色により透明度が低下するという問題を抱えていた。この為、高い透明性の求められる光学フィルムでは、予めベンゾトリアゾール系化合物或いはベンゾフェノン系化合物、シアノアクリ

混入させることで紫外線による劣化を防止していた。しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤の多くは溶解性が低い為に、ブリードアウトが生じ易い、フィルム上で析出し易い、ヘイズが上昇し透明性が低下する、更には、加熱加工時の蒸散により添加量が減少し紫外線吸収能力が低下するとともに、製造工程が汚染されてしまう等、様々な問題を有していた。

【0003】紫外線吸収剤に重合性基を導入し、単独重合もしくは共重合を行って、紫外線吸収性ポリマーとすることで、それらの欠点を解消しようとする試みが、特開昭60-38411号、同62-181360号、特開平3-281685号、同7-90184号公報に記載されている。また、光学フィルムとして、偏光板用保護フィルムに紫外線吸収性ポリマーを含有させた例が、特開平6-148430号公報に記載されている。

【0004】それら記載された紫外線吸収性ポリマーは、確かにブリードアウト及び析出防止、蒸散防止等にはある程度効果があったが、紫外線吸収能力が十分ではなく、所望の紫外線吸収性能を得るためには多量の添加量が必要であり、それら紫外線吸収性ポリマーを多量に添加した場合、樹脂との相溶性が十分ではなく、十分な透明度が得られない、或いはフィルム自身が黄色く着色してしまう、或いは長期間保存した場合、紫外線吸収能力が低下するなどの問題を抱えており、光学フィルムとして実用化するのは困難であった。

【0005】光学フィルムに求められる特性としては、380nm以下の紫外光を十分に遮断すると同時に、400nmより長波の光を十分に透過することが求められており、様々な紫外線吸収剤が提案されている。

【0006】例えば、2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤にアミド基、カルバモイル基、エステル基、アシルオキシ基が置換した紫外線吸収剤は、例えば、米国特許第3,004,896号、同第3,159,646号、同第3,761,272号、同第3,399,173号公報等に記載されているが、アミド基、カルバモイル基、エステル基、アシルオキシ基がフェノール環上に置換されていたり、それらの紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーを光学フィルムに用いる例はこれまで知られていなかった。また、紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーと樹脂との相溶性に関しては、何ら示唆されておらず、更には、これらの特許に具体的に記載された紫外線吸収性ポリマーは、乳化重合によって作られたポリマーラテックスであって、これらは合成樹脂との相溶性が悪く、特に、セルロース系樹脂と相溶せず、光学フィルム用途として用いるには至っていないのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は光学フィルム用

れ、十分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れた紫外線吸収剤、及び紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーを含有する光学フィルム及びそれを用いた偏光板と表示装置とそれに用いる紫外線吸収性ポリマーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本願発明者らは、上記課題を解決することができる紫外線吸収剤を含む光学フィルムについて鋭意検討した結果、その詳しい理由は解明されていないが、特定の構造及び物性を有する紫外線吸収剤を用いることにより、分光吸収性能に優れ、着色が無く透明性に優れるなど、十分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れることを見出した。

【0009】詳しくは、本発明者らは、鋭意研究の結果、2'-ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤のベンゾトリアゾール環上に特定の置換基（例えば、アミド基、カルバモイル基、エステル基、アシルオキシ基等）が置換した場合に、優れた特性を有することを見いだした。

【0010】更に、これら特定の置換基を有するモノマーから誘導されるポリマーを用いることにより、更に良好な特性、例えば、高分子化によるブリードアウトの抑制、蒸散による工程汚染の低減等の効果を有することを見だし、本発明に至った次第である。

【0011】即ち、本発明の上記目的は、以下の手段により達成された。

1. 前記一般式(1)で表される紫外線吸収剤の少なくとも1種を含有することを特徴とする光学フィルム。

【0012】2. 前記一般式(1)で表される紫外線吸収剤が、前記一般式(2)で表される紫外線吸収剤であることを特徴とする前記1項に記載の光学フィルム。

【0013】3. 前記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーを含有することを特徴とする光学フィルム。

【0014】4. 前記一般式(3)で表される紫外線吸収モノマーが、前記一般式(4)で表される紫外線吸収モノマーであることを特徴とする前記3項に記載の光学フィルム。

【0015】5. 前記一般式(3)及び(4)で表される紫外線吸収モノマーが、前記一般式(5)で表される紫外線吸収モノマーであることを特徴とする前記3又は4項に記載の光学フィルム。

【0016】6. 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーの重量平均分子量が2,000以上30,000以下であることを特徴とする前記3～5項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0017】7. 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマーの含有量が1～70質量%であることを特徴とする前記3～6項のい

【0018】8. 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマー以外の共重合成分が、親水性のエチレン性不飽和モノマーを少なくとも1種含有することを特徴とする前記3～7項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0019】9. セルロースエステルを含有することを特徴とする前記1～8項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0020】10. 一次平均粒子径が20nm以下であり、かつ見かけ比重が70g/リットル以上である二酸化珪素微粒子を含有することを特徴とする前記1～9項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0021】11. 膜厚が20～65μmであることを特徴とする前記1～10項のいずれか1項に記載の光学フィルム。

【0022】12. 前記1～11項に記載の光学フィルムを用いることを特徴とする偏光板。

【0023】13. 前記1～11項に記載の光学フィルムを用いることを特徴とする表示装置。

【0024】14. 前記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーから誘導される紫外線吸収性ポリマー。

【0025】15. 前記一般式(3)で表される紫外線吸収性モノマーが、前記一般式(4)で表される紫外線吸収性モノマーであることを特徴とする前記14項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【0026】16. 前記一般式(3)及び(4)で表される紫外線吸収モノマーが、前記一般式(5)で表される紫外線吸収モノマーであることを特徴とする前記14又は15項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【0027】17. 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーの重量平均分子量が2,000以上30,000以下であることを特徴とする前記14～16項のいずれか1項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【0028】18. 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマーの含有量が1～70質量%であることを特徴とする前記14～17項のいずれか1項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【0029】19. 前記紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマー以外の共重合成分が、親水性のエチレン性不飽和モノマーを少なくとも1種含有することを特徴とする前記14～18項のいずれか1項に記載の紫外線吸収性ポリマー。

【0030】以下、本発明について更に詳しく説明する。請求項1に係る発明では、光学フィルムが前記一般式(1)で表される紫外線吸収剤の少なくとも1種を含有することが特徴であり、また請求項2に係る発明では、光学フィルムが前記一般式(2)で表される紫外線吸収剤の少なくとも1種を含有することが特徴である。

【0031】以下、本発明に係る一般式(1)、一般式

【0032】前記一般式(1)において、 n は0～3の整数を表し、 n が2以上の時、複数の R_5 同士は同じであっても異なっても良く、また互いに連結して5～7員の環を形成していても良い。

【0033】 $R_1 \sim R_5$ は、各々水素原子、ハロゲン原子又は置換基を表す。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子である。また、置換基としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、 t -ブチル基など)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基など)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、 p -トリル基、 p -クロロフェニル基など)、ヘテロ環基(例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基など)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アシル基(例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基など)、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など)、アニリノ基(例えば、アニリノ基、 N -メチルアニリノ基など)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など)、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基など)、スルファモイルアミノ基(例えば、ジメチルスルファモイルアミノ基など)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基など)、スルファモイル基(例えば、エチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基など)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基など)、ウレイド基(例えば、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基、1, 3-ジメチルウレイド基など)、イミド基(例えば、フタルイミド基など)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、 t -ブチルジメチルシリル基など)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、 n -ブチルチオ基など)、アリー

ルが、好ましくは、アルキル基、アリール基である。

【0034】一般式(1)において、 $R_1 \sim R_5$ で表される各基が、更に置換可能な基である場合、更に置換基を有していてもよく、また、隣接する $R_1 \sim R_4$ が互いに連結して5～7員の環を形成していてもよい。

【0035】 R_6 は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環を表すが、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基などが挙げられる。また、上記アルキル基は更にハロゲン原子、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、置換基としては、例えば、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、 p -トリル基、 p -クロロフェニル基など)、アシル基(例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基など)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など)、アニリノ基(例えば、アニリノ基、 N -メチルアニリノ基など)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など)、ヒドロキシル基、シアノ基、カルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基など)が挙げられる。

【0036】シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和環式炭化水素を挙げることができ、これらは無置換でも、置換されていても良い。

【0037】アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、1-メチル-2-プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、3-メチル-2-ブテニル基、オレイル基などが挙げられるが、好ましくはビニル基、1-メチル-2-プロペニル基である。

【0038】アルキニル基としては、例えば、エチニル基、ブタジイル基、フェニルエチニル基、プロパルギル基、1-メチル-2-プロピニル基、2-ブチニル基、1, 1-ジメチル-2-プロピニル基などが上げられるが、好ましくは、エチニル基、プロパルギル基である。

【0039】アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられるが、

てもよく、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などが挙げられ、置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基など）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など）、アニリノ基（例えば、アニリノ基、*N*-メチルアニリノ基など）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など）、ヒドロキシル基、シアノ基、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基など）が挙げられる。

【0040】ヘテロ環基としては、例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等が挙げられる。R₆として、好ましくはアルキル基である。

【0041】一般式（1）において、Xは-COO-、-CONR₇-、-OCO-又は-NR₇CO-を表す。

【0042】R₇は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表すが、アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基などが挙げられる。かかるアルキル基は、更にハロゲン原子、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、置換基としては、例えば、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基など）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など）、アニリノ基（例えば、アニリノ基、*N*-メチルアニリノ基など）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など）、ヒドロキシル基、シアノ基、カルバモイル基（例

えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基など）が挙げられる。

【0043】シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などの飽和環式炭化水素を挙げることができ、これらは無置換でも、置換されていても良い。

【0044】アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などが挙げられるが、かかるアリール基は更にハロゲン原子、置換基を有していてもよく、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などが挙げられ、置換基としては、例えば、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基など）、アシル基（例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基など）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基など）、アミノ基、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基など）、アニリノ基（例えば、アニリノ基、*N*-メチルアニリノ基など）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基など）、ヒドロキシル基、シアノ基、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基など）、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基など）が挙げられる。

【0045】ヘテロ環基としては、例えば、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等が挙げられる。R₇として、好ましくは水素原子である。

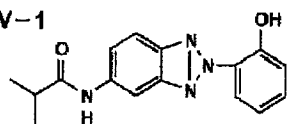
【0046】前記一般式（2）において、*n*、R₁~R₅及びR₆、R₇は、それぞれ一般式（1）の*n*、R₁~R₅及びR₆、R₇と同義である。

【0047】以下、本発明で好ましく用いられる一般式（1）又は（2）で表される紫外線吸収剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

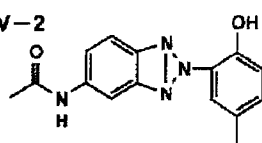
【0048】

【化6】

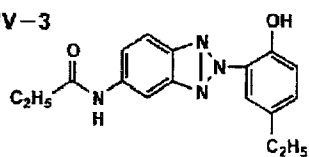
UV-1



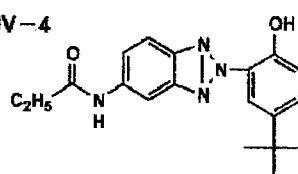
UV-2



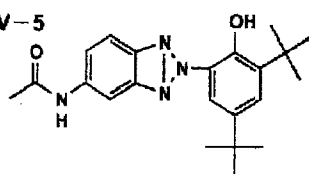
UV-3



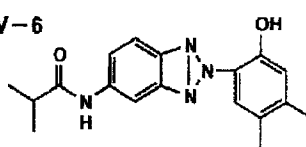
UV-4



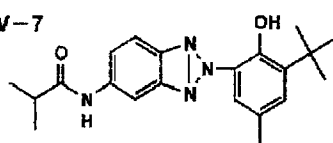
UV-5



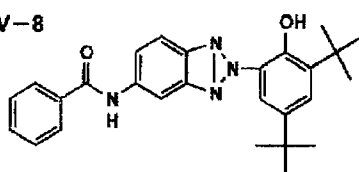
UV-6



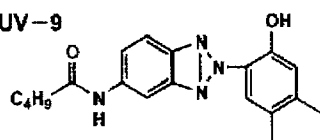
UV-7



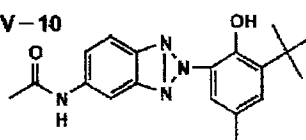
UV-8



UV-9



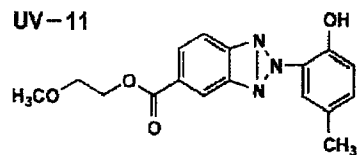
UV-10



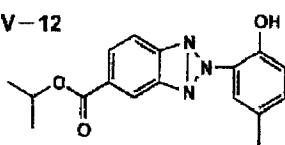
【0049】

【化7】

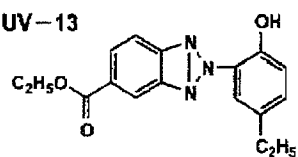
UV-11



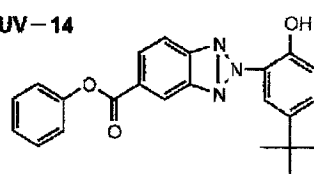
UV-12



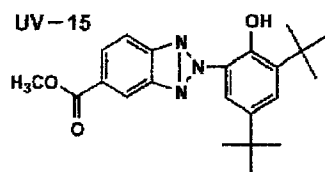
UV-13



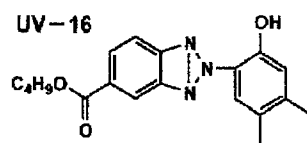
UV-14



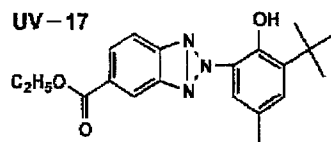
UV-15



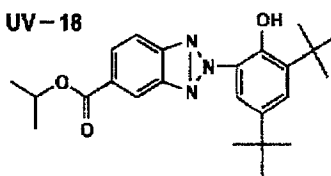
UV-16



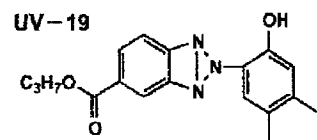
UV-17



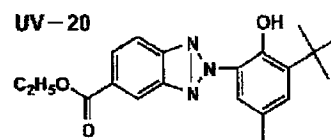
UV-18



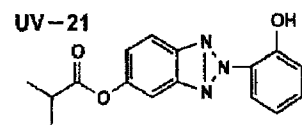
UV-19



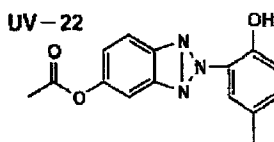
UV-20



UV-21

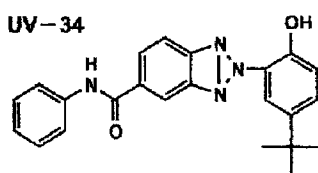
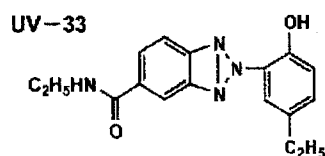
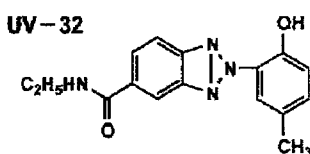
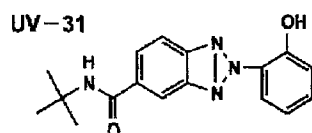
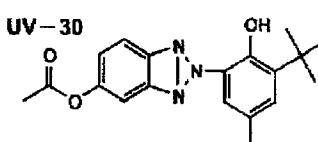
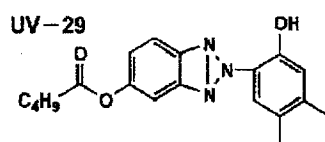
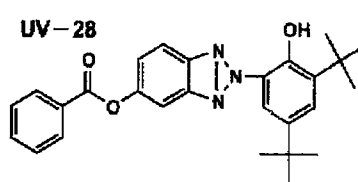
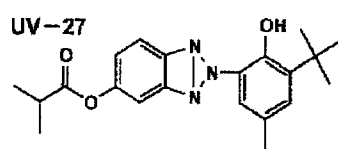
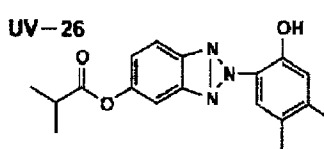
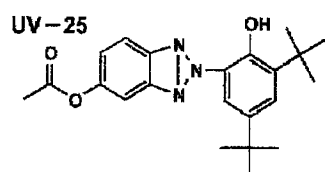
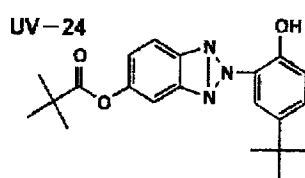
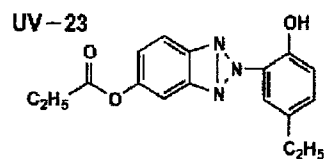


UV-22

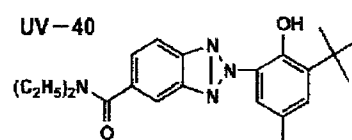
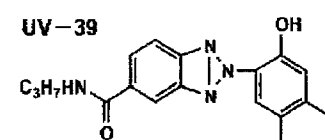
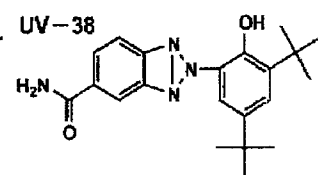
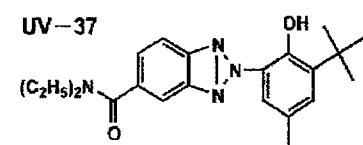
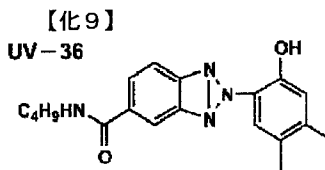
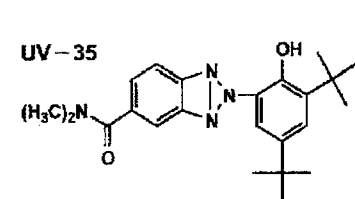


【0050】

【化8】



【0051】



誘導されるポリマーを含有することが特徴であり、また請求項4に係る発明では、光学フィルムが前記一般式

(4)で表される紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーを含有することが特徴であり、更に請求項5に係る発明では、前記一般式(3)及び(4)で表される紫外線吸収モノマーが、前記一般式(5)で表される紫外線吸収モノマーであることが特徴である。

【0053】本発明者らは、前記一般式(1)又は(2)で示されるようなベンゾトリアゾール環にオキシカルボニル基、アミド基、カルバモイル基、アシルオキシ基を有する構造の紫外線吸収剤を用いることにより、分光吸収性能に優れ、着色が無く透明性に優れるなど、十分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れることを見出したが、更に鋭意検討を進めた結果、類似の構造を有する紫外線吸収性ポリマーにおいても、同様に分光吸収性能に優れ、着色が無く透明性に優れるなど、十分な紫外線吸収能力を有し、長期耐候性に優れることも見出した。

【0054】以下、本発明に係る一般式(3)～(5)で表される紫外線吸収性モノマーについて、詳細に説明する。

【0055】一般式(3)及び(4)において、 n 、 R_8 ～ R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} は、それぞれ一般式(1)及び(2)の n 、 R_1 ～ R_5 、 R_6 及び R_7 と同義であり、同様に、一般式(5)において、 n 、 R_{15} ～ R_{19} 及び R_{21} は、それぞれ一般式(1)及び(2)の n 、 R_1 ～ R_5 、 R_6 及び R_7 と同義である。

【0056】一般式(3)、(4)で表される紫外線吸収性モノマーの R_8 ～ R_{14} で表される基のいずれか一つは重合性基を部分構造として有する。また、一般式

(5)で表される紫外線吸収性モノマーの R_{20} で表される基は重合性基を部分構造として有する。

【0057】本発明でいう重合性基とは、不飽和エチレン系重合性基又は二官能系重縮合性基を意味するが、好ましくは不飽和エチレン系重合性基である。不飽和エチレン系重合性基の具体例としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、スチリル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、シアン化ビニル基、2-シアノアクリルオキシ基、1, 2-エポキシ基、ビニルベンジル基、ビニルエーテル基などが挙げられるが、好ましくは、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基である。また、重合性基を部分構造として有するとは、上記重合性基が直接、もしくは2価以上の連結基によって結合していることを意味し、2価以上の連結基とは、例えば、アルキレン基(例えば、メチレン、1, 2-エチレン、1, 3-プロピレン、1, 4-ブチレン、シクロヘキサン-1, 4-ジイルなど)、アルケニレン基(例えば、エテン-1, 2-ジイル、ブタジエン-1, 4-

2-ジイル、ブタン-1, 3-ジイン-1, 4-ジイルなど)、少なくとも一つの芳香族基を含む化合物から誘導される連結基(例えば、置換もしくは無置換のベンゼン、縮合多環炭化水素、芳香族複素環、芳香族炭化水素環集合、芳香族複素環集合など)、ヘテロ原子連結基(酸素、硫黄、窒素、ケイ素、リン原子など)が挙げられるが、好ましくは、アルキレン基、及び、ヘテロ原子で連結する基である。これらの連結基は更に組み合わせて複合基を形成してもよい。

【0058】請求項6に係る発明では、紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマーの重量平均分子量が2, 000以上30, 000以下であることが特徴であり、好ましくは5, 000以上20, 000以下である。

【0059】本発明に係る紫外線吸収性ポリマーの重量平均分子量は、公知の分子量調節方法で調整することができる。そのような分子量調節方法としては、例えば四塩化炭素、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸オクチル等の連鎖移動剤を添加する方法等が挙げられる。重合温度は通常室温から130℃、好ましくは50℃から100℃で行われる。

【0060】本発明に係る紫外線吸収性ポリマーは、紫外線吸収性モノマーのみの単重合体であっても、他の重合性モノマーとの共重合体であってもよいが、共重合可能な他の重合性モノマーとしては、例えば、スチレン誘導体(例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルナフタレンなど)、アクリル酸エステル誘導体(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸 i -ブチル、アクリル酸 t -ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジルなど)、メタクリル酸エステル誘導体(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 i -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル等)、アルキルビニルエーテル(例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなど)、アルキルビニルエステル(例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、ステアリン酸ビニルなど)、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの不飽和化合物が挙げられる。好ましくは、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニルである。

【0061】請求項8に係る発明では、紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマー以外の共重合成分が、親水性のエチレン性不飽和モノ

【0062】親水性のエチレン性不飽和モノマーとしては、親水性で分子中に重合可能な不飽和二重結合を有するものであれば特に制限されず、例えば、アクリル酸或いはメタクリル酸等の不飽和カルボン酸、若しくはヒドロキシル基又はエーテル結合を有する、アクリル酸若しくはメタクリル酸エステル（例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、2,3-ジヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸2-エトキシエチル、アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、アクリル酸3-メトキシブチルなど）、アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の（N-置換）（メタ）アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン等が挙げられる。

【0063】親水性のエチレン性不飽和モノマーとしては、水酸基若しくはカルボキシル基を分子内に有する（メタ）アクリレートが好ましく、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルが特に好ましい。

【0064】これらの重合性モノマーは、1種、または2種以上併用して紫外線吸収性モノマーと共重合させることができる。

【0065】本発明に係る紫外線吸収性共重合ポリマーの重合方法は、特に問わないが、従来公知の方法を広く採用することができ、例えば、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが挙げられる。ラジカル重合法の開始剤としては、例えば、アゾ化合物、過酸化物等が挙げられ、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、アゾビスイソブチル酸ジエステル誘導体、過酸化ベンゾイル、過酸化水素などが挙げられる。重合溶媒は特に問わないが、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ジメチルホルムアミド等のアミド系溶媒、メタノール等のアルコール系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル系溶媒、アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、水溶媒等が挙げられる。溶媒の選択により、均一系で重合する溶液重合、生成したポリマーが沈澱する沈澱重合、ミセル状態で重合する乳化重合、懸濁状態で重合する懸濁重合を行うこともできる。但し、乳化重合に

よって得られる紫外線吸収性ラテックスは光学フィルム用途として適していない。

【0066】上記紫外線吸収性モノマー、これと共重合可能な重合性モノマー及び親水性のエチレン性不飽和モノマーの使用割合は、得られる紫外線吸収性共重合ポリマーと他の透明ポリマーとの相溶性、光学フィルムの透明性や機械的強度に対する影響を考慮して適宜選択される。

【0067】請求項7に係る発明では、紫外線吸収性モノマーから誘導されるポリマー中の紫外線吸収性モノマーの含有量が1～70質量%であることが特徴であり、好ましくは、5～60質量%である。紫外線吸収性ポリマーにおける紫外線モノマーの含有量が1質量%未満の場合、所望の紫外線吸収性能を満たそうとした場合に多量の紫外線吸収性ポリマーを使用しなければならず、ヘイズの上昇或いは析出などにより透明性が低下し、フィルム強度を低下させる要因となる。一方、紫外線吸収性ポリマーにおける紫外線モノマーの含有量が70質量%を超えた場合、他のポリマーとの相溶性が低下するため、透明な光学フィルムを得ることができない。また、溶媒に対する溶解度が低くなり、フィルム作製の際の作業性、生産性が劣る。

【0068】親水性エチレン性不飽和モノマーは、上記紫外線吸収性共重合体中に、0.1～50質量%含まれることが好ましい。0.1質量%以下では、親水性エチレン性不飽和モノマーによる相溶性の改良効果が現れず、50質量%より多いと共重合体の単離精製が困難となる。親水性エチレン性不飽和モノマーの更に好ましい含量は0.5～20質量%である。紫外線吸収性モノマー自身に親水性基が置換している場合、親水性の紫外線吸収性モノマーと、親水性エチレン性不飽和モノマーの合計の含量が上記範囲内であることが好ましい。

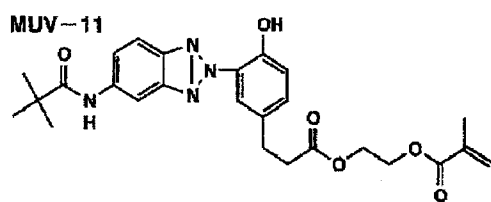
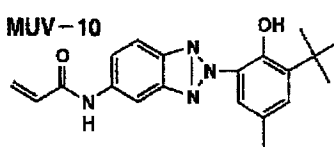
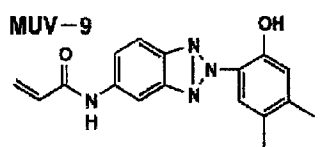
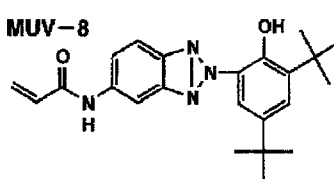
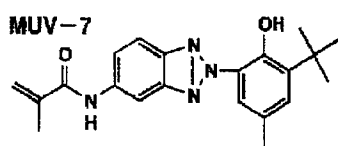
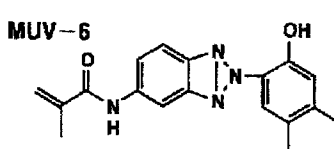
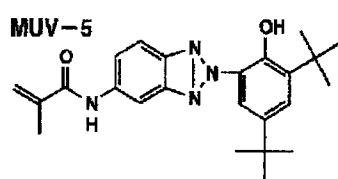
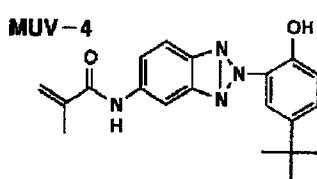
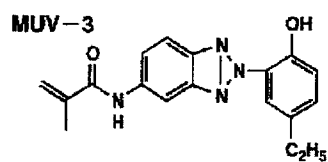
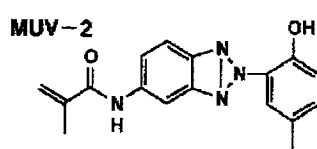
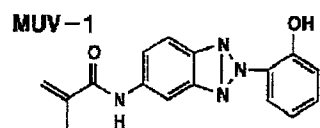
【0069】紫外線吸収性モノマー及び親水性モノマーの好ましい含有量を満たすために、両者に加え、更に分子中に親水性基を有さないエチレン性不飽和モノマーを共重合させることが好ましい。

【0070】紫外線吸収性モノマー及び（非）親水性エチレン性不飽和モノマーは、各々2種以上混合して共重合させても良い。

【0071】以下、本発明に好ましく用いられる紫外線吸収性モノマーの代表例を例示するが、これらに限定されるものではない。

【0072】

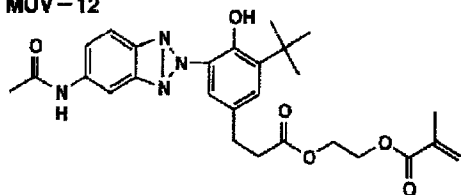
【化10】



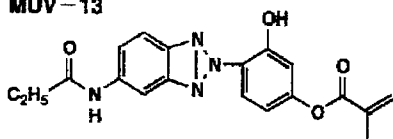
【0073】

【化11】

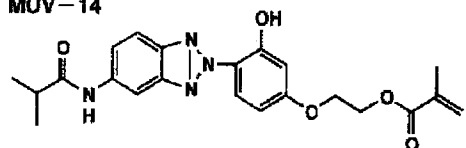
MUV-12



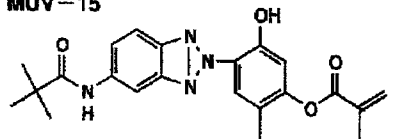
MUV-13



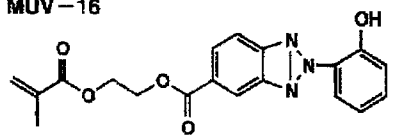
MUV-14



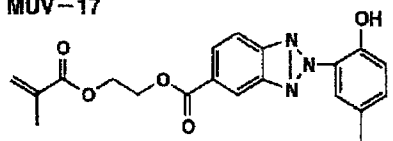
MUV-15



MUV-16



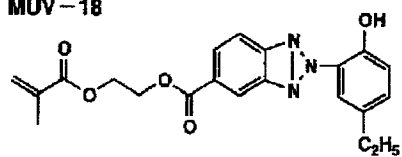
MUV-17



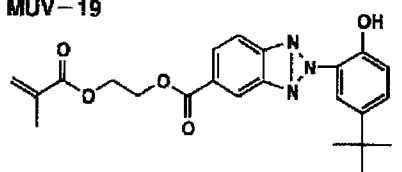
【0074】

【化12】

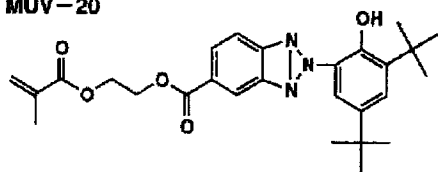
MUV-18



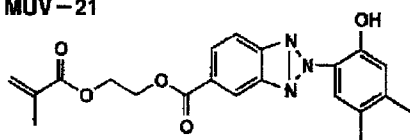
MUV-19



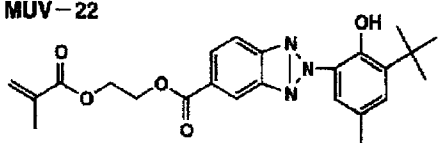
MUV-20



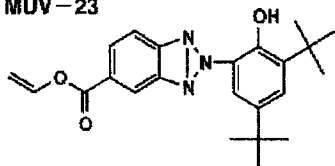
MUV-21



MUV-22

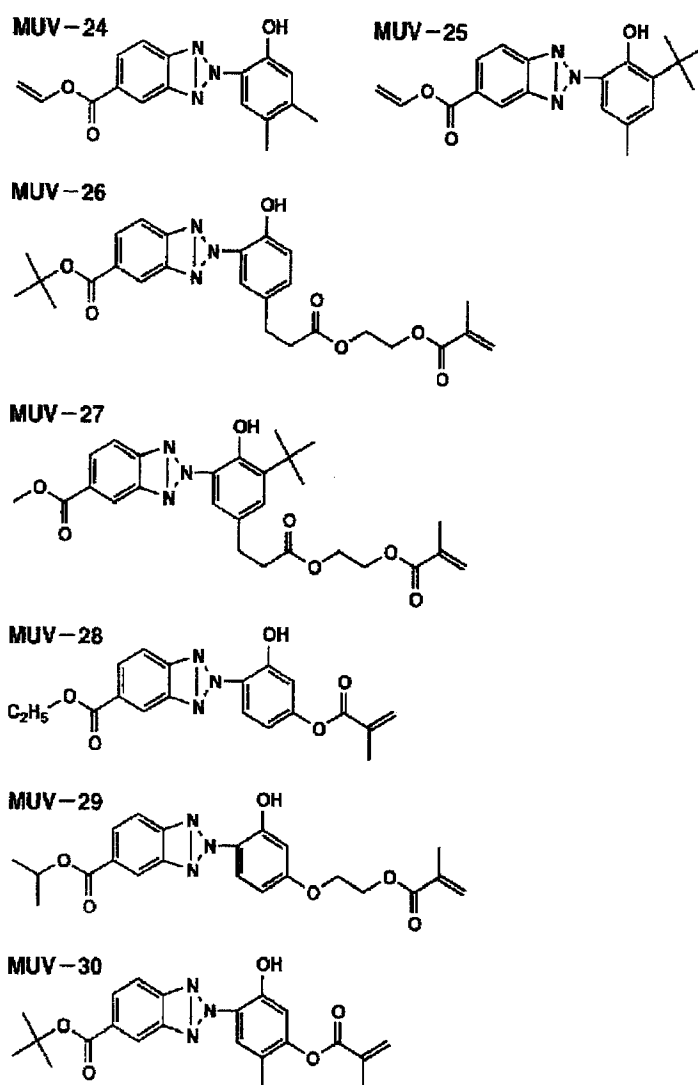


MUV-23



【0075】

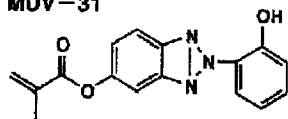
【化13】



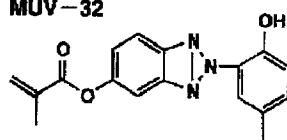
【0076】

【化14】

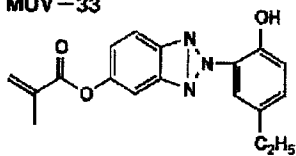
MUV-31



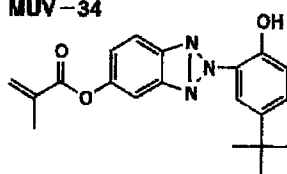
MUV-32



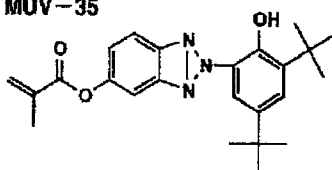
MUV-33



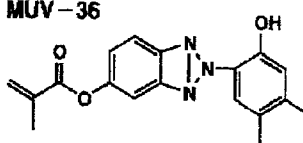
MUV-34



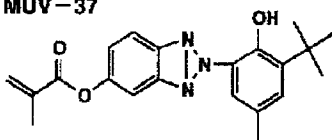
MUV-35



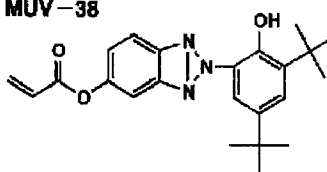
MUV-36



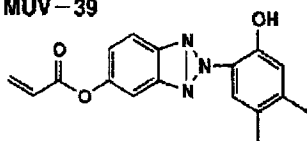
MUV-37



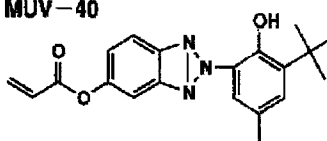
MUV-38



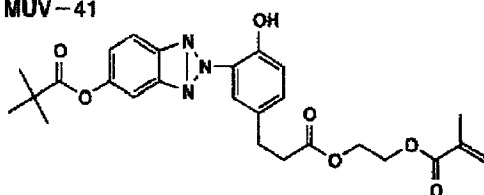
MUV-39



MUV-40



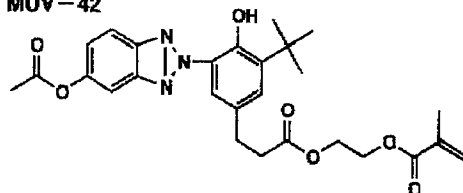
MUV-41



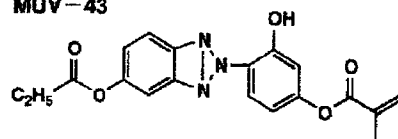
【0077】

【化15】

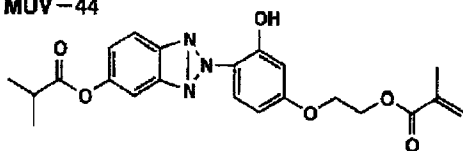
MUV-42



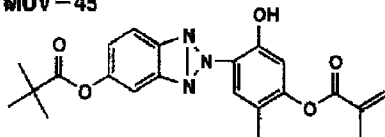
MUV-43



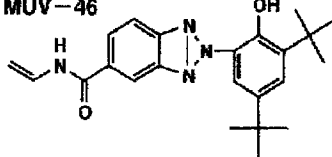
MUV-44



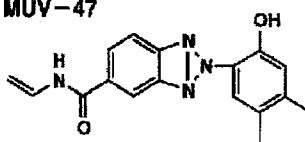
MUV-45



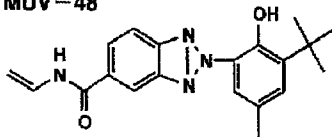
MUV-46



MUV-47



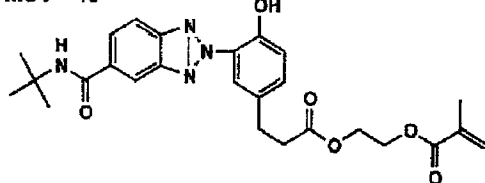
MUV-48



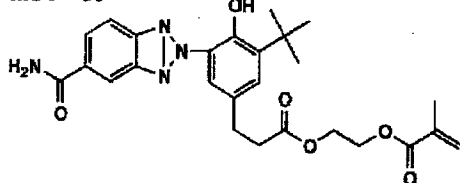
【0078】

【化16】

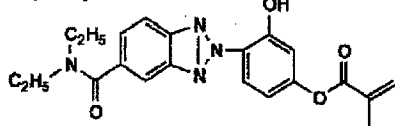
MUV-49



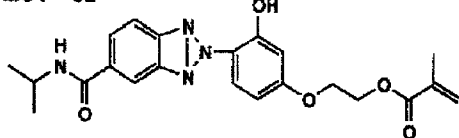
MUV-50



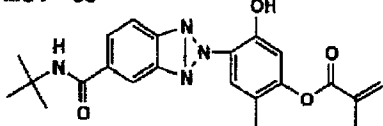
MUV-51



MUV-52



MUV-53



【0079】本発明に用いられる紫外線吸収剤、紫外線吸収性モノマー及びその中間体は公知の文献を参照して合成することができる。例えば、米国特許第3,072,585号、同3,159,646号、同3,399,173号、同3,761,272号、同4,028,331号、同5,683,861号、ヨーロッパ特許第86,300,416号、特開昭63-227575号、同63-185969号、Polymer Bulletin, V. 20 (2)、169-176及びChemical Abstracts V. 109, No. 191389などを参照して合成することができる。

【0080】本発明に係る紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーは、他の透明ポリマーに混合する際に、必要に応じて低分子化合物もしくは高分子化合物、無機化合物などを一緒に用いることもできる。例えば、本発明に係る紫外線吸収剤と他の低分子紫外線吸収剤とを同時に他の透明ポリマーに混合したり、本発明に係る紫外線吸収性ポリマーと他の低分子紫外線吸収剤とを、同時に他の透明ポリマーに混合することも好ましい態様の一つである。同様に、酸化防止剤、可塑剤、難燃剤などの添加

【0081】光学フィルムへの本発明に係る紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーの添加方法は、光学フィルム中に含有させてもよいし、光学フィルム上に塗布してもよい。光学フィルム中に含有させる場合、直接添加しても良いが、生産性の優れるインライン添加が好ましい。インライン添加は、予め有機溶媒（例えば、メタノール、エタノール、メチレンクロライドなど）に溶解させた後、インラインミキサー等でドープ組成中に添加する方法である。

【0082】本発明に係る紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーの使用量は、化合物の種類、使用条件などにより様ではないが、紫外線吸収剤である場合には、光学フィルム1m²当たり0.2～3.0gが好ましく、0.4～2.0gが更に好ましく、0.5～1.5gが特に好ましい。また、紫外線吸収ポリマーである場合には、光学フィルム1m²当たり0.6～9.0gが好ましく、1.2～6.0gが更に好ましく、1.5～3.0gが特に好ましい。

【0083】更に、液晶劣化防止の観点から、波長380nm以下の紫外線吸収性能に優れ、かつ、良好な液晶表示性の観点から、400nm以上の可視光吸収が少ないものが好ましい。本発明においては、特に、波長380nmでの透過率が8%以下であることが好ましく、4%以下がさらに好ましく、1%以下であることが特に好ましい。

【0084】また、本発明においては、従来公知の紫外線吸収剤も併せて用いることもできる。従来公知の紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えば、サリチル酸系紫外線吸収剤（フェニルサリシレート、*p*-tert-ブチルサリシレート等）或いはベンゾフェノン系紫外線吸収剤（2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン等）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル）ベンゾトリアゾール等）、シアノアクリレート系紫外線吸収剤（2'-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3-（3',4'-メチレンジオキシフェニル）-アクリレート等）、トリアジン系紫外線吸収剤、或いは特開昭58-185677号、同59-149350号記載の化合物、ニッケル錯塩系化合物、無機粉体などが挙げられる。

【0085】本発明に係る紫外線吸収剤と共に用いられる従来公知の紫外線吸収剤としては、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリア

が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が、特に好ましい。

【0086】また、本発明においては、従来公知の紫外線吸収性ポリマーを用いることもできる。従来公知の紫外線吸収性ポリマーとしては、特に限定されないが、例えば、R U V A-93（大塚化学製）を単独重合させたポリマー及びR U V A-93と他のモノマーとを共重合させたポリマーなどが挙げられる。具体的には、R U V A-93とメチルメタクリレートとを3：7の比（質量比）で共重合させたP U V A-30M、5：5の比（質量比）で共重合させたP U V A-50Mなどが挙げられる。

【0087】次いで、本発明の光学フィルムの詳細について説明する。本発明の光学フィルムとしては、特に限定されるものではなく、公知の透明樹脂フィルムの中から適宜選択して用いることができる。この様な透明プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートの様なポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、ジアセチルセルロースフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、ポリスチレンフィルム、シンジオタクチックポリスチレン系フィルム、ノルボルネン樹脂フィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、ポリアクリレートフィルム、ポリオレフィン系ノルボルネン樹脂フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリエーテルイミドフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、アクリルフィルムを挙げることができるが、本発明においては、特にセルローストリアセテートフィルムの他に、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、セルロースプロピオネート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートプロピオネートブチレートなどのセルロースエステルフィルムを用いることが好ましい。

【0088】請求項9に係る発明では、光学フィルムとして、セルロースエステルを含有していることが特徴である。

【0089】次いで、本発明の好ましい態様であるセルロースエステルフィルムの製造方法について説明する。

【0090】本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造に用いられる好ましい製膜工程としては、下記に示す溶解工程、流延工程、溶媒蒸発工程、剥離工程、乾燥工程、冷却工程、裁断工程、巻き取り工程、検査工程、包装工程、出荷工程を含む。

について説明する。

【0091】（溶解工程）本発明において、セルロースエステル溶液のことを、セルロースエステルドープ又は単にドープという。溶解工程とは、セルロースエステルのフレークに、後述の良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中でフレークを攪拌しながら溶解し、ドープを形成する工程である。

【0092】本発明では、ドープ中の固形分濃度は15質量%以上とすることが好ましく、特に18～35質量%のものが好ましく用いられる。

【0093】ドープ中の固形分濃度が高すぎるとドープの粘度が高くなりすぎ、流延時にシャークスキンなどが生じてフィルム平面性が劣化する場合があるので、35質量%以下であることが望ましい。

【0094】ドープ粘度は、10～50Pa・sの範囲に調整されることが好ましい。溶解には、常圧で行う方法、好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）の沸点以下で行う方法、上記の良溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、冷却溶解法で行う方法、高圧で行う方法等種々の溶解方法等がある。良溶媒の沸点以上の温度で、かつ沸騰しない圧力をかけて溶解する方法としては、40.4～120℃で0.11～1.50MPaに加圧することで発泡を抑え、かつ、短時間に溶解することができる。

【0095】本発明に用いられるセルロースエステルとしては、セルロースの低級脂肪酸エステルが好ましく用いられる。

【0096】セルロースエステルの低級脂肪酸エステルにおける低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等、又特開平10-45804号、同8-231761号、米国特許第2,319,052号等に記載されているセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等の混合脂肪酸エステルなどがセルロースの低級脂肪酸エステルの例として挙げられる。特に好ましくは、総置換度が2.55～2.85のセルロースエステルが好ましく用いられる。

【0097】上記脂肪酸の中でも、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートが好ましく用いられるが、本発明に係るセルロースエステルフィルムの場合には、フィルム強度の観点から、特に重合度250～400のものが好ましく用いられる。

【0098】本発明に係るセルロースエステルフィルムは、総置換度が2.5～3.0のセルロースエステルが好ましく用いられるが、特に総置換度が2.55～2.85のセルロースエステルが好ましく用いられる。総置換度が2.55以上になると本発明に係る一般式（1）で示される紫外線吸収剤を含むフィルムの機械強度が増加し、2.85以下になるとセルロースエステルの溶解性が低下する。本発明に係るセルロースエステルフィルムは、総置換度が2.55～2.85のセルロースエステルを用いることが好ましい。

ましい。

【0099】セルロースアセートプロピオネートの場合、アセチル基置換度をX、プロピオニル基置換度をYとすると

$$2.55 \leq X + Y \leq 2.85$$

$$1.5 \leq X \leq 2.4$$

の範囲にあるものが好ましく用いられる。

【0100】セルロースエステルは、綿花リンターから合成されたセルロースエステルと木材パルプから合成されたセルロースエステル、それ以外の原料から合成されたセルロースエステルを単独或いは混合して用いることができる。

【0101】ドープを調製する際に使用される溶媒としては、セルロースエステルを溶解できる溶媒であれば特に限定はされないが、又単独で溶解できない溶媒であっても他の溶媒と混合することにより、溶解できるものであれば使用することができる。一般的には、良溶媒であるメチレンクロライドとセルロースエステルの貧溶媒からなる混合溶媒を用い、かつ混合溶媒中には貧溶媒を4～30質量%含有するものが好ましく用いられる。

【0102】使用できる良溶媒としては、例えば、メチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることができるが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン等が好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）として挙げられる。酢酸メチルを用いると、得られるフィルムのカールが少なくなるため特に好ましい。

【0103】セルロースエステルの貧溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等の炭素原子数1～8のアルコール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸プロピル、モノクロルベンゼン、ベンゼン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル等を挙げることができ、これらの貧溶媒は単独もしくは2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

【0104】本発明に係るセルロースエステルフィルムの製造において、セルロースエステルを溶解する際に冷却溶解法を用いることも好ましい。冷却溶解方法として

4号、同9-95557号に記載の方法を使用することができる。又、特開平11-21379号に記載の高圧溶解方法も好ましく使用できる。

【0105】溶解後のセルロースエステル溶液（ドープ）を濾材で濾過した後、脱泡してポンプで次工程に送ることが好ましく、又、その際、ドープ中には、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、微粒子等が、適宜添加される。

【0106】これらの添加物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよい、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0107】本発明の光学フィルムには、可塑剤を添加することができる。これらは本発明に係る一般式（1）で表される紫外線吸収剤と併用することができる。

【0108】用いることのできる可塑剤としては、例えば、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤などを用いることができるがこれらに限定されるものではない。リン酸エステル系では、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等があり、フタル酸エステル系としては、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート等があり、クエン酸エステル系可塑剤としては、例えば、トリエチルシトレート、トリー-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリー-n-ブチルシトレート、アセチルトリー-n-（2-エチルヘキシル）シトレート等を好ましく用いることができる。

【0109】これらの可塑剤は、単独で用いてもよく、また必要に応じて2種類以上を併用して用いてもよい。又、可塑剤の使用量は、セルロースエステルに対して1～30質量%含有させることができ、好ましくは2～25質量%、特に好ましくは10～20質量%である。

【0110】本発明の光学フィルムにおいては、上記可塑剤の他にも可塑剤と同様の作用を示す添加剤が含有させることができる。これらの添加剤としては、例えば、セルロースエステルフィルムを可塑化することのできる低分子有機化合物であれば、可塑剤と同様の効果を得ることができる。これらの成分は可塑剤に比べ直接フィルムを可塑化する目的で添加されるものではないが、量に応じて上記可塑剤と同様の作用を示す。

【0111】又、本発明においては、フィルムの色味を

いてもよい。好ましい染料として、アンスラキノン系染料が挙げられる。アンスラキノン系染料は、アンスラキノンの1位から8位迄の位置に任意の置換基を有することができる。好ましい置換基としては、置換されてもよいアニリノ基、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、又は水素原子が挙げられる。これらの染料のフィルムへの添加量は、フィルムの透明性を維持するため $0.1 \sim 1000 \mu\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0112】また、本発明の光学フィルムには、マツト剤として微粒子を加えることが好ましい。本発明に使用される微粒子としては無機化合物として、例えば、二酸化珪素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成珪酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウムを挙げることができる。微粒子は、ケイ素を含むものが濁度が低くなる点で好ましく、請求項4に係る発明では、一次平均粒子径が 20 nm 以下であり、かつ見かけ比重が $70 \text{ g}/\text{リットル}$ 以上である二酸化珪素微粒子を用いることが特徴である。特に、本発明の光学フィルムでは、二酸化珪素の微粒子を含むことにより、本発明に係る紫外線吸収剤と二酸化珪素の微粒子を含むセルロースエステル溶液を用いて流延製膜することによって、セルロースエステル溶液中の微粒子の凝集に起因した異物故障が著しく低減されるため、特に好ましい。

【0113】二酸化珪素微粒子の一次粒子平均径としては、 $5 \sim 16 \text{ nm}$ がより好ましく、 $5 \sim 12 \text{ nm}$ がさらに好ましい。一次粒子の平均径が小さい方がヘイズが低く好ましい。また、見かけ比重は $90 \sim 200 \text{ g}/\text{リットル}$ が好ましく、 $100 \sim 200 \text{ g}/\text{リットル}$ が更に好ましい。見かけ比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0114】マツト剤の添加量は 1 m^2 当たり $0.01 \sim 1.0 \text{ g}$ が好ましく、 $0.03 \sim 0.3 \text{ g}$ が更に好ましく、 $0.10 \sim 0.18 \text{ g}$ が特に好ましい。

【0115】二酸化珪素微粒子としては、例えば、日本アエロジル(株)製のAEROSIL R972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600などが挙げられ、この中でも、AEROSIL 200V、R972Vが一次平均粒子径が 20 nm 以下であり、かつ見かけ比重が $70 \text{ g}/\text{リットル}$ 以上である二酸化珪素の微粒子であり、光学フィルムの濁度を低く保ちながら、摩擦係数をさげる効果が大いいため特に好ましい。

【0116】また、酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811(以上日

用することができる。また、ポリマーの例として、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240(以上東芝シリコーン(株)製)の商品名で市販されており、使用することができる。

【0117】これら微粒子は、通常平均粒径が $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の二次粒子を形成させることが好ましく、 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が最も好ましい。これらの微粒子はフィルム中では、一次粒子の凝集体として存在しフィルム表面に $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の凹凸を形成させる。これらの微粒子の含有量は、光学フィルムに対して $0.005 \sim 0.3$ 質量%が好ましく、 $0.05 \sim 0.2$ 質量%が好ましく、 $0.1 \sim 0.2$ 質量%が最も好ましい。

【0118】本発明光学フィルムを得るため、微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば、以下に示す3つの方法が挙げられる。

【0119】〔調製方法A〕溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行い、微粒子分散液を調製した後、これをドープ液に加えて攪拌する方法。

【0120】〔調製方法B〕溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行い、微粒子分散液を調製し、これとは別に溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに上記微粒子分散液を加えて攪拌して微粒子添加液を調製した後、これをインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法。

【0121】〔調製方法C〕溶剤に少量のセルロースエステルを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行い、微粒子添加液を調製した後、これをインラインミキサーでドープ液と十分混合する方法。

【0122】調製方法Aは、二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法Cは二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れているが、中でも、調製方法Bは二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が更に再凝集しにくい等、両方に優れている点で好ましい調製方法である。

【0123】〈分散方法〉二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散する際、二酸化珪素の濃度は $5 \sim 30$ 質量%であることが好ましく、 $10 \sim 25$ 質量%が更に好ましく、 $15 \sim 20$ 質量%が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【0124】使用される溶剤は、低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒として、特に限定されないが、セルロースエステル

【0125】このようにして得られたドープを用い、以下に説明する流延工程を経てセルロースエステルフィルムを作製することができる。

【0126】（流延工程）上記工程で調製したドープを、加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移送する無端の金属ベルト或いは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持体ということもある）上に、加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体の表面は鏡面となっている。

【0127】その他の流延する方法としては、例えば、流延されたドープ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、或いは逆回転するロールで膜厚を調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、例えば、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。

【0128】製膜速度を上げるため、加圧ダイを流延用支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して塗布してもよい。或いは、ダイの内部をスリットで分割し、組成の異なる複数のドープ液を同時に流延して、積層構造のセルロースエステルフィルムを得ることもできる。

【0129】このように、得られたドープをベルト又はドラム等の支持体上に流延し、製膜するが、本発明においては、特に、ベルトを用いた溶液流延製膜法が、特に有効である。これは、後述のように支持体上での乾燥条件を細かく調整することが容易な点にある。

【0130】（溶媒蒸発工程）流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜（以下、ウェブともいう）を流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ表面側から風を吹かせる方法及び／又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏面から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が、乾燥効率の点で好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましい。流延後、支持体上のウェブは、40～100℃の雰囲気下で、支持体上で乾燥させることが好ましい。40～100℃の雰囲気に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか、あるいは赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

【0131】本発明の光学フィルムは、流延から30～90秒以内でウェブを支持体から剥離することが好ましい。30秒未満で剥離すると、フィルムの面品質が低下するだけでなく、透湿性の点でも好ましくない。逆に、90秒を越えて乾燥させると、剥離性の悪化などにより面品質の低下や、フィルムに強いカールが発生するため好ましくない。

【0132】（剥離工程）支持体上で溶媒が蒸発したウ

ウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると、剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0133】支持体上の剥離位置における温度は、好ましくは10～40℃であり、更に好ましくは11～30℃である。剥離位置におけるウェブの残留溶媒量は25～120質量%が好ましく、更に好ましくは40～100質量%である。

【0134】本発明に係るウェブの残留溶媒量は、下記式で定義される。

残留溶媒量＝（ウェブの加熱処理前質量－ウェブの加熱処理後質量）／（ウェブの加熱処理後質量）×100%
尚、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0135】上記のように剥離時の残留溶媒量を調整するには、流延後の流延用支持体の表面温度を制御し、ウェブからの有機溶媒の蒸発を効率的に行えるように、流延用支持体上の剥離位置における温度を上記の温度範囲に設定することが好ましい。支持体温度を制御するには、伝熱効率のよい伝熱方法を使用するのがよく、例えば、液体による裏面伝熱方法が好ましい。

【0136】輻射熱や熱風等による伝熱方法は支持体温度のコントロールが難しく、好ましい方法とはいえないが、ベルト（支持体）マシンにおいて、移送するベルトが下側に来た所の温度制御には、緩やかな風でベルト温度を調節することができる。

【0137】支持体の温度は、加熱手段を分割することによって、部分的に支持体温度を変えることができ、流延用支持体の流延位置、乾燥部、剥離位置等異なる温度とすることができる。

【0138】製膜速度を上げる方法（例えば、残留溶媒量ができるだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることができる）として、残留溶媒が多くとも剥離できるゲル流延法（ゲルキャストリング）がある。ゲル流延法には、ドープ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドープ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。又、ドープ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることもできる。

【0139】残留溶媒量が多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常196～245N/mで剥離が行われるが、剥離の際にシワが入り易い場合、190N/m以下で剥離することが好ましく、更に、剥離できる最低張力～167N/m、

しいが、特に好ましくは、最低張力 $\sim 100\text{N/m}$ で剥離することである。剥離張力が低いほど、面内リターデーション RO が低く保てるため好ましい。面内リターデーション RO は 20nm 未満であることが好ましく、更には、 10nm 未満、次いで、 5nm 未満であることが好ましいが、最も好ましくは $0\sim 1\text{nm}$ である。

【0140】本発明において、面内リターデーション RO は、例えば、自動複屈折率計 $KOBRA-21ADH$ （王子計測機器（株）製）を用いて、 590nm の波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から算出することができる。又、膜厚方向のリターデーション値 R_t は $0\sim 300\text{nm}$ のものが得られ、更に好ましくは $0\sim 150\text{nm}$ 、より好ましくは $0\sim 70\text{nm}$ のものが用途に応じて好ましく得られる。 RO 及び R_t は、下式により求めることができる。

$$RO = (n_x - n_y) \times d$$

$$R_t = [(n_x - n_y) / 2 - n_z] \times d$$

本発明に係るセルロースエステルフィルムは、遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 θ （ラジアン）と面内方向のリターデーション RO が下記の関係にあり、特に偏光板用保護フィルム等の光学フィルムとして好ましく用いられる。

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \sin^2(\pi RO / \lambda)$$

$$P = 0.9999$$

n_x はフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、 n_y はフィルム面内の進相軸方向の屈折率、 n_z はフィルムの厚み方向の屈折率であり、 d はフィルムの膜厚（ nm ）である。 θ はフィルム面内の遅相軸方向と製膜方向（フィルムの直尺方向）とのなす角度（ $^\circ$ ラジアン）、 λ は上記 n_x 、 n_y 、 n_z 、 θ を求める三次元屈折率測定の際の光の波長 590nm 、 π は円周率である。

【0143】（乾燥工程）乾燥工程は、ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置、あるいはクリップ又はピンでウェブの両端を保持して搬送するテンター装置を用いて、巾保持しながらウェブを乾燥する工程である。乾燥工程における搬送張力も、可能な範囲で低めに維持することが RO が低く維持できるため好ましく、 190N/m 以下であることが好ましく、更に好ましくは 170N/m 以下であり、更に好ましくは 140N/m 以下であり、 $100\sim 130\text{N/m}$ であることが特に好ましい。特に、フィルム中の残留溶媒量が少なくとも 5 質量%以下となるまで上記搬送張力以下に維持することが効果的である。

【0144】乾燥の手段は、ウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は、でき上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は、残留溶媒が 8 質量%以下から行うことが好ましい。

われる。特に $40\sim 160^\circ\text{C}$ で乾燥させることが好ましい。

【0145】流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。高温で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。

【0146】この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、でき上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。この観点から、例えば、特開昭62-46625号に示されているような、乾燥全工程或いは一部の工程を巾方向にクリップ又はピンでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式と呼ばれる）、中でも、クリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

【0147】このとき、幅手方向の延伸倍率は $0\%\sim 100\%$ であることが好ましく、偏光板保護フィルムとして用いる場合は、 $5\%\sim 20\%$ が更に好ましく、 $8\%\sim 15\%$ が最も好ましく、位相差フィルムとして用いる場合は、 $10\%\sim 40\%$ が更に好ましく、 $20\%\sim 30\%$ が最も好ましい。延伸倍率によって RO をコントロールすることが可能で、延伸倍率が高い方ができ上がったフィルムの平面性に優れるため好ましい。

【0148】テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に $20\sim 100$ 質量%であるのが好ましく、かつウェブの残留溶媒量が 10 質量%以下になるまでテンターをかけながら乾燥を行うことが好ましく、更に好ましくは 5 質量%以下である。

【0149】テンターを行う場合の乾燥温度は、 $30\sim 150^\circ\text{C}$ が好ましく、 $50\sim 120^\circ\text{C}$ が更に好ましく、 $70\sim 100^\circ\text{C}$ が最も好ましい。乾燥温度の低い方が紫外線吸収剤、可塑剤などの蒸散が少なく、工程汚染に優れ、乾燥温度の高い方がフィルムの平面性に優れる。本発明に係る一般式（1）で表される紫外線吸収剤は、乾燥温度が高い場合でも、蒸散しにくいいため、テンター乾燥温度が高く、延伸倍率の高い製造条件のときに、その効果が顕著発揮される。

【0150】又、フィルムの乾燥工程においては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を 0.5 質量%以下にすることが好ましく、更に好ましくは 0.1 質量%以下であり、更に好ましくは $0\sim 0.01$ 質量%以下とすることである。

【0151】フィルム乾燥工程では、一般に、ロール懸垂方式か上記のようなピンテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。フィルムを乾燥させる手段は、特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は $40\sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で $3\sim 5$ 段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、 $80\sim 140^\circ\text{C}$ の範囲で行うことが寸法安定性を

【0152】溶液流延製膜法では、流延直後から乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。ただし、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界の危険性は、常に考慮されなければならないことは勿論のことである。

【0153】（巻き取り工程）ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となつてから、乾燥されたセルロースエステルフィルムとして巻き取る工程であり、残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより、寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。

【0154】巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、例えば、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを適宜選択して使いわければよい。

【0155】膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隔、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度等をコントロールするのがよい。又、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

【0156】本発明の光学フィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、仕上がりフィルムとして、通常5～500 μm の範囲にあり、更に10～250 μm の範囲が好ましく、特に液晶画像表示装置用フィルムとしては10～120 μm の範囲が用いられる。請求項5に係る発明では、光学フィルムの膜厚が20～65 μm の薄いフィルムであることが特徴であり、この膜厚の範囲とすることにより、透湿性ととも寸法安定にも優れる。

【0157】本発明という透湿度とは、JIS Z 0208に記載の方法で測定された値で定義する。透湿度は20～250 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間であることが好ましいが、特に20～200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間であることが好ましい。透湿性が、250 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間を超えた場合には偏光板の耐久性が著しく低下し、逆に20 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間未満では、偏光板製造時の接着剤に使われている水等の溶媒が乾燥しにくくなり、乾燥時間が長くなるため好ましくない。より好ましくは25～200 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24$ 時間である。

【0158】又、本発明の光学フィルムでは、80℃、90%RHにおける質量変化を少なくすることで、寸法安定性を更に改善することができる。

【0159】本発明の光学フィルムでは、80℃、90%RHで48時間加熱処理した前後での質量変化率が、 $\pm 2\%$ 以内とすることがより好ましく、これによって、透湿度が改善された薄膜フィルムでありながら、寸法変化率も優れたセルロースエステルフィルムを得ることが

【0160】本発明の光学フィルムは、80℃、90%RH雰囲気下で48時間加熱処理した際の寸法変化率は、MD方向（フィルムの製膜方向）、TD方向（フィルムの幅手方向）共に $\pm 0.5\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.3\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.1\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.05\%$ 以内であることが好ましい。本発明という寸法変化率とは、温度や湿度の条件が過酷な状況でのフィルム縦方向及び横方向の寸法変化を表す特性値である。具体的には加熱条件、加湿条件、熱湿条件にフィルムを置いて強制劣化としての、縦、横の寸法変化を測定する。例えば、測定しようとするフィルム試料について、幅手方向150mm×長手方向120mmサイズに断裁し、該フィルム表面に、幅手方向及び長手方向それぞれに100mm間隔で2カ所、カミソリ等の鋭利な刃物で十文字型の印を付ける。該フィルムを23℃、55%RHの環境下で24時間以上調湿し、工場顕微鏡で処理前の幅手方向及び長手方向のそれぞれの印間距離 L_1 を測定する。次に、試料を電気恒温槽中で、高温高湿（条件：80℃、90%RH）の環境下で48時間放置をする。再び、試料を23℃、55%RHの環境下で24時間調湿し、工場顕微鏡で処理後の幅手方向及び長手方向のそれぞれの印間距離 L_2 を測定する。この処理前後の変化率を次式によって求める。

【0161】

$$\text{寸法変化率}(\%) = (L_2 - L_1) / L_1 \times 100$$

式中、 L_1 は処理前の印間距離、 L_2 は処理後の印間距離を表す。

【0162】また、105℃で5時間処理したときの寸法変化率は、MD方向、TD方向共に $\pm 0.5\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.3\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.1\%$ 以内であることが好ましく、更に $\pm 0.05\%$ 以内であることが好ましい。

【0163】本発明の光学フィルムは、抗張力がMD方向、TD方向共に90～170N/mm²であることが好ましく、特に120～160N/mm²であることが好ましい。また、含水率としては0.1～5%が好ましく、0.3～4%がより好ましく、0.5～2%であることが更に好ましい。

【0164】本発明の光学フィルムは、透過率が90%以上であることが望ましく、更に好ましくは92%以上であり、更に好ましくは93%以上である。又、ヘイズは0.5%以下であることが好ましく、特に0.1%以下であることが好ましく、0%であることが更に好ましい。

【0165】本発明の光学フィルムにおいては、カール値は絶対値が小さい方が好ましく、変形方向は、十方向でも、一方向でもよい。カール値の絶対値は30以下であることが好ましく、更に好ましくは20以下であり、

曲率半径(1/m)で表される。

【0166】以下、本発明の光学フィルムの溶液流延製膜法による製造方法について、図を用いて、更に詳細に説明する。

【0167】図1は、フィルムの溶液流延製膜法の好ましい一例を示す模式図である。図1(a)は流延後、ロール搬送・乾燥工程で乾燥する場合の模式図である。図1(b)は流延後、ロール搬送・乾燥工程で乾燥し、その後テンター搬送・乾燥工程で乾燥を行う場合の模式図である。図1(c)は流延後、テンター搬送・乾燥工程で乾燥し、その後ロール搬送・乾燥工程で乾燥を行う場合の模式図である。図1(d)は流延後、ロール搬送・乾燥工程で乾燥し、その後テンター搬送・乾燥工程で乾燥し、その後ロール搬送・乾燥工程で乾燥を行う場合の模式図である。

【0168】尚、本発明において、テンター搬送・乾燥工程及びロール搬送・乾燥工程を含む工程とは、支持体から剥離されたフィルムを乾燥して巻き取る迄の工程のどこかに、フィルムの乾燥伸縮率を調整するテンター搬送・乾燥工程及びロール搬送・乾燥工程を有する工程をいう。テンター搬送・乾燥工程とはテンター搬送装置で搬送しながら同時に乾燥を行い、乾燥伸縮率を調整する工程を言い、ロール搬送・乾燥工程とはロール搬送装置で搬送しながら同時に乾燥を行い、乾燥伸縮率を調整する工程をいう。

【0169】図1において、1はエンドレスで走行する支持体を示す。支持体としては鏡面帯状金属が使用されている。2はセルロースエステル樹脂を溶媒に溶解したドープを、支持体1に流延するダイスを示す。3は支持体1に流延されたドープが固化したフィルムを剥離する剥離点を示し、4は剥離されたフィルムを示す。5はテンター搬送・乾燥工程を示し、51は排気口を示し、52は乾燥風取り入れ口を示す。尚、排気口51と乾燥風取り入れ口52は逆であっても良い。6は張力カット手段を示す。張力カット手段としてはニップロール、サクシオンロール等が挙げられる。尚、張力カット手段6は各工程間に設けてもかまわない。

【0170】8はロール搬送・乾燥工程を示し、81は乾燥箱を示し、82は排気口を示し、83は乾燥風取り入れ口を示す。なお、排気口82と乾燥風取り入れ口83は逆であっても良い。84は上部搬送用ロールを示し、85は下部搬送用ロールを示す。該搬送用ロール84、85は上下で一組で、複数組から構成されている。7は巻き取られたロール状のフィルムを示す。

【0171】図1(d)で示される工程において、テンター搬送・乾燥工程5の前のロール搬送・乾燥工程を第1ロール搬送・乾燥工程と呼び、テンター搬送・乾燥工程5の後のロール搬送・乾燥工程を第2ロール搬送・乾燥工程と呼ぶ。なお、図1(a)～(d)では示されて

良い。

【0172】本発明においては、上述した何れの溶液流延製膜法による形態でセルロースエステルフィルムを製造しても構わない。

【0173】本発明の光学フィルムは、良好な透湿性、寸法安定性等から液晶表示用部材、詳しくは偏光板用保護フィルムに用いられるのが好ましい。特に、透湿度と寸法安定性に対してともに厳しい要求のある偏光板用保護フィルムにおいて、本発明の光学フィルムは好ましく用いられる。

【0174】本発明に係る偏光板は、一般的な方法で作製することができる。例えば、光学フィルム或いはセルロースエステルフィルムをアルカリケン化処理し、ポリビニルアルコールフィルムをヨウ素溶液中に浸漬、延伸して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。アルカリケン化処理とは、水系接着剤の濡れを良くし、接着性を向上させるために、セルロースエステルフィルムを高温の強アルカリ液中に漬ける処理のことをいう。

【0175】本発明の光学フィルムには、ハードコート層、防眩層、反射防止層、防汚層、帯電防止層、導電層、光学異方層、液晶層、配向層、粘着層、接着層、下引き層等の各種機能層を付与することができる。これらの機能層は塗布或いは蒸着、スパッタ、プラズマCVD、大気圧プラズマ処理等の方法で設けることができる。

【0176】このようにして得られた偏光板が、液晶セルの片面又は両面に設けられ、これを用いて、本発明の液晶表示装置が得られる。

【0177】本発明の光学フィルムからなる偏光板用保護フィルムを用いることにより、薄膜化とともに、耐久性及び寸法安定性、光学的等方性に優れた偏光板を提供することができる。更に、本発明の偏光板或いは位相差フィルムを用いた液晶表示装置は、長期間に亘って安定した表示性能を維持することができる。

【0178】本発明の光学フィルムは、反射防止用フィルム或いは光学補償フィルムの基材としても使用できる。

【0179】

【実施例】以下、実施例により本発明の態様を具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。なお、以下に記載の「部」は「質量部」を表す。

【0180】実施例1

以下に、本発明に係る紫外線吸収性モノマーとそれから誘導されるポリマーの合成例を示す。

【0181】(合成例1) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-メタクリロイルアミノ-2-H-ベンゾトリアゾール(例示化合物MUV-2)を、下記に記載の方法に従って合成した。

を250mlの水に溶かし、濃塩酸83mlを加えた。これに、35mlの水に溶解させた17.2gの亜硝酸ナトリウムを0℃で加えた後、この溶液を、36.1gのm-フェニレンジアミン塩酸塩水溶液500ml中に0℃で加えた。この溶液を0℃に保ちながら、170gの酢酸ナトリウムを250mlの水に溶解させた水溶液を滴下した後、5℃で2時間、更に、室温で2時間攪拌した。反応液のpHをアンモニア水で8に調整した後、沈殿物をろ過し、よく水洗した。

【0183】ろ過した沈殿物48.4gを、300mlのメタノールに溶解させ、150gの硫酸銅5水和物を360mlの水と600mlのアンモニア水に溶解させた水溶液を加えた後、95℃で2時間攪拌した。冷却後、沈殿物をろ過し、濾液が透明になるまで水洗した。ろ過した沈殿物を5mol/Lの塩酸水溶液500ml中で1時間攪拌した後、ろ過し、再び200mlの水に溶解させ、アンモニア水でpH8に調整した。これをろ過、水洗、乾燥後、酢酸エチルから再結晶を行うことで、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-アミノ-2Hベンゾトリアゾールが得られた。

【0184】12.0gの2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-アミノ-2Hベンゾトリアゾールと0.1gのハイドロキノンとを、70℃で110mlのテトラヒドロフランに溶かした溶液に6.3gの炭酸水素ナトリウムを加えた。この溶液に、10mlのテトラヒドロフランに溶かしたメタクリル酸クロリドを60℃で30分かけて滴下した。反応溶液を水中に注ぎ、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、エチレンジクロールモノメチルエーテルで再結晶を行うことで例示化合物MUV-2である2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-メタクリロイルアミノ-2Hベンゾトリアゾールが得られた。

【0185】(合成例2) 2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-メタクリロイルアミノ-2Hベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルとの共重合体(PUV-2)を下記に示す方法に従って合成した。

【0186】テトラヒドロフラン80mlに、上記合成例1で合成した4.0gの2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-メタクリロイルアミノ-2Hベンゾトリアゾールと6.0gのメタクリル酸メチルとを加え、次いで、アゾイソブチロニトリル1.20gを加えた。窒素雰囲気下で9時間加熱還流した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、20mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノール中に滴下した。析出した沈殿を濾取し、40℃で真空乾燥した。

9.4gの灰白色粉状重合体であるPUV-2を得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量が7,400であることを

トルから、該共重合体が2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-メタクリロイルアミノ-2Hベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルの共重合体であることを確認した。該重合体の組成は略、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-メタクリロイルアミノ-2Hベンゾトリアゾール：メタクリル酸メチル=40：60であった。

【0187】(合成例3) 2(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2Hベンゾトリアゾール(例示化合物MUV-19)を、下記に記載の方法に従って合成した。

【0188】20.0gの3-ニトロ-4-アミノ安息香酸を160mlの水に溶かし、濃塩酸43mlを加えた。20mlの水に溶解させた8.0gの亜硝酸ナトリウムを0℃で加えた後、0℃のまま2時間攪拌した。この溶液に、17.3gの4-t-ブチルフェノールを水50mlとエタノール100mlに溶解させた溶液中に、炭酸カリウムで液性をアルカリ性に保ちながら0℃で滴下した。この溶液を0℃に保ちながら1時間、更に室温で1時間攪拌した。反応液を塩酸で酸性にし、生成した沈殿物をろ過した後、よく水洗した。

【0189】ろ過した沈殿を500mlの1mol/LのNaOH水溶液に溶解させ、35gの亜鉛粉末を加えた後、40%NaOH水溶液110gを滴下した。滴下後、約2時間攪拌し、ろ過、水洗し、濾液を塩酸で中和して中性とした。析出した沈殿物をろ過、水洗、乾燥後、酢酸エチルとアセトンの混合溶媒で再結晶を行うことにより、2(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-カルボン酸-2Hベンゾトリアゾールが得られた。

【0190】次いで、10.0gの2(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-カルボン酸-2Hベンゾトリアゾールと0.1gのハイドロキノン、4.6gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、0.5gのp-トルエンスルホン酸とをトルエン100ml中に加え、エステル管を備えた反応容器で10時間加熱還流を行う。反応溶液を水中に注ぎ、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、酢酸エチルで再結晶を行うことで、例示化合物MUV-19である2(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2Hベンゾトリアゾールが得られた。

【0191】(合成例4) 2(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2Hベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルとの共重合体(PUV-19)を下記に記載の方法に従って合成した。

【0192】テトラヒドロフラン80mlに、上記合成

ー α -ブチルフェニル)ー5-カルボン酸ー(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステルー2H-ベンゾトリアゾールと6.0gのメタクリル酸メチルとを加え、次いで、アゾイソブチロニトリル1.14gを加えた。窒素雰囲気下で9時間加熱還流した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、20mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノール中に滴下した。析出した沈殿物を濾取し、40℃で真空乾燥して、9.1gの灰白色粉状重合体であるPUV-19を得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量8600のものであると確認した。また、NMRスペクトル及びUVスペクトルから、上記共重合体が、2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-カルボン酸ー(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステルー2H-ベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルの共重合体であることを確認した。上記重合体の組成は略、2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-カルボン酸ー(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステルー2H-ベンゾトリアゾール：メタクリル酸メチル=40：60であった。

【0193】(合成例5) 2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-メタクリロイルアミノー2H-ベンゾトリアゾール(例示化合物MUV-4)を、以下に記載の方法に従って合成した。

【0194】41.2gの2-アミノ-p- α -ブチルフェノールを250mlの水に溶かし、濃塩酸83mlを加えた。35mlの水に溶解させた17.2gの亜硝酸ナトリウムを0℃で加えた後、この溶液を、36.1gのm-フェニレンジアミン塩酸塩水溶液500ml中に0℃で加えた。この溶液を0℃に保ちながら、170gの酢酸ナトリウムを250mlの水に溶解させた水溶液を滴下した後、5℃で2時間、更に、室温で2時間攪拌した。反応液のpHをアンモニア水で8に調整した後、沈殿物をろ過し、よく水洗した。

【0195】ろ過した沈殿物54.9gを300mlのメタノールに溶解させ、150gの硫酸銅5水和物を360mlの水と600mlのアンモニア水に溶解させた水溶液を加えた後、95℃で2時間攪拌した。冷却後、沈殿物をろ過し、濾液が透明になるまで水洗した。ろ過した沈殿物を5モル/Lの塩酸水溶液500ml中で1時間攪拌した後、ろ過し、再び200mlの水に溶解させ、アンモニア水でpHを8に調整した。これをろ過、水洗、乾燥後、酢酸エチルから再結晶を行うことで、2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-アミノー2H-ベンゾトリアゾールを得た。

【0196】次いで、14.1gの2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-アミノー2H-ベンゾトリアゾールと0.1gのハイドロキノンとを、70℃で110mlのテトラヒドロフランに溶かした溶液

に、10mlのテトラヒドロフランに溶かしたメタクリル酸クロリドを60℃で30分かけて滴下した。反応溶液を水中に注ぎ、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、エチレングリコールモノメチルエーテルで再結晶を行うことで、例示化合物MUV-4である2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-メタクリロイルアミノー2H-ベンゾトリアゾールを得ることができた。

【0197】(合成例6) 2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-メタクリロイルアミノー2H-ベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルの共重合体(PUV-4)を、下記に記載の方法に従って合成した。

【0198】テトラヒドロフラン80mlに、上記合成例5で合成した4.0gの2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-メタクリロイルアミノー2H-ベンゾトリアゾールと6.0gのメタクリル酸メチルとを加え、次いで、アゾイソブチロニトリル1.17gを加えた。窒素雰囲気下、9時間加熱還流した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、20mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノール中に滴下した。析出した沈殿物を濾取し、40℃で真空乾燥して9.4gの灰白色粉状重合体のPUV-4を得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量7900のものであることを確認した。また、NMRスペクトル及びUVスペクトルから、上記共重合体が2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-メタクリロイルアミノー2H-ベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルの共重合体であることを確認した。上記重合体の組成は略、2(2'-ヒドロキシ-5'- α -ブチルフェニル)ー5-メタクリロイルアミノー2H-ベンゾトリアゾール：メタクリル酸メチル=40：60であった。

【0199】(合成例7) 2(2'-ヒドロキシ-5'- α -メチルフェニル)ー5-カルボン酸ー(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステルー2H-ベンゾトリアゾール(例示化合物MUV-17)を、下記に記載の方法に従って合成した。

【0200】20.0gの3-ニトロ-4-アミノ安息香酸を160mlの水に溶かし、濃塩酸43mlを加えた。20mlの水に溶解させた8.0gの亜硝酸ナトリウムを0℃で加えた後、0℃のまま2時間攪拌した。この溶液に、12.4gのp-クレゾールを水50mlとエタノール100mlに溶解させた溶液中に、炭酸カリウムで液性をアルカリ性に保ちながら0℃で滴下した。この溶液を0℃に保ちながら1時間、更に室温で1時間攪拌した。反応液を塩酸で酸性にし、生成した沈殿物をろ過した後、よく水洗した。

【0201】ろ過した沈殿物を500mlの1モル/L

た後、4.0%NaOH水溶液110gを滴下した。滴下後、約2時間撹拌し、ろ過、水洗し、濾液を塩酸で中和した。析出した沈殿物をろ過、水洗、乾燥した後、酢酸エチルとアセトンの混合溶媒で再結晶を行うことにより、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-2H-ベンゾトリアゾールが得られた。

【0202】次いで、8.65gの2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-2H-ベンゾトリアゾールと0.1gのハイドロキノン、4.6gの2-ヒドロキシエチルメタクリレート、0.5gのp-トルエンスルホン酸とをトルエン100ml中に加え、エステル管を備えた反応容器で10時間加熱灌流を行った。次いで、反応溶液を水中に注ぎ、析出した結晶をろ過、水洗、乾燥し、酢酸エチルで再結晶を行うことで、例示化合物MUV-17である2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2H-ベンゾトリアゾールが得られた。

【0203】(合成例8) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2H-ベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルとの共重合体(PUV-17)を、下記に記載の方法に従って合成した。

【0204】テトラヒドロフラン80mlに、上記合成例7で合成した4.0gの2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタク

〔光学フィルム1の作製〕

(酸化珪素分散液の調製)

アエロジルR-972V(日本アエロジル(株)製:一次粒子の平均粒子径 16nm、見掛け比重90g/リットル)	15質量部
エタノール	85質量部

上記各添加剤を、ディゾルバー型撹拌機で30分間撹拌混合した後、マントンゴーリン型高圧分散機で分散を行った。分散後の液濁度は105ppmであり、数平均粒

(インライン添加液Aの調製)

紫外線吸収剤(例示化合物UV-11)	11質量部
リッター綿から合成されたセルローストリアセテート	4質量部
メチレンクロライド	100質量部

以上を密閉容器に投入し、加熱、撹拌しながら、完全に溶解した後、濾過した。これに、上記酸化珪素分散液の20質量部を撹拌しながら加え、さらに30分間撹拌した後、アドバンテック東洋(株)のポリプロピレンワイ

(ドープ液Aの調製)

リッター綿から合成されたセルローストリアセテート	85質量部
木材パルプから合成されたセルローストリアセテート	15質量部
トリフェニルフォスフェイト	11.5質量部
メチレンクロライド	475質量部

リロイルオキシ)エチルエステル-2H-ベンゾトリアゾールと6.0gのメタクリル酸メチルとを加え、次いで、アゾイソブチロニトリル1.16gを加えた。窒素雰囲気下、9時間加熱還流した。テトラヒドロフランを減圧留去した後、20mlのテトラヒドロフランに再溶解し、大過剰のメタノール中に滴下した。析出した沈殿物を濾取し、40℃で真空乾燥して9.1gの灰白色粉末状重合体のPUV-17を得た。この共重合体は、標準ポリスチレンを基準とするGPC分析により、重量平均分子量9200のものであることを確認した。また、NMRスペクトル及びUVスペクトルから、上記共重合体が2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2H-ベンゾトリアゾールとメタクリル酸メチルの共重合体であることを確認した。上記重合体の組成は略、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-5-カルボン酸-(2-メタクリロイルオキシ)エチルエステル-2H-ベンゾトリアゾール:メタクリル酸メチル=40:60であった。

【0205】なお、本発明に係る他の紫外線吸収剤及び紫外線吸収性ポリマーも、上記と同様の方法に準じて合成及び重合することにより得ることができる。

【0206】実施例2

《光学フィルム試料の作製》以下に示す方法に従って、光学フィルム(トリアセテートフィルムともいう)1~10を作製した。

【0207】

子径は0.18μmであった。

【0208】

濾過し、インライン添加液Aを調製した。インライン添加液A中の微粒子の数平均粒子径は0.25μmであった。

【0209】

以上を密閉容器に投入し、加熱、撹拌しながら、完全に溶解し、安積濾紙（株）製の安積濾紙No. 244を使用して濾過し、ドープ液Aを調製した。

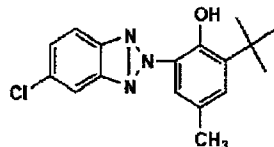
【0210】（フィルム製膜）製膜ライン中で、日本精線（株）製のファインメットNF（絶対濾過精度 $50\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ の順に順次濾過精度を上げて使用）でドープ液Aを濾過した。一方、インライン添加液の送液ライン中で、日本精線（株）製のファインメットNF（絶対濾過精度 $50\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ の順に順次濾過精度を上げて使用）によりインライン添加液Aを濾過した。濾過したドープ液A100質量部に対し、濾過したインライン添加液Aを2.2質量部加えて、インラインミキサー（東レ社製静止型管内混合機 Hi-Mixer、SWJ）で十分混合し、次いで、ベルト流延装置を用い、温度 33°C 、 1500mm 幅でステンレスバンド支持体に均一に流延した。ステンレスバンド支持体で、残留溶媒量が80%になるまで溶媒を蒸発させ、剥離張力 127N/m でステンレスバンド支持体上から剥離した。剥離したセルローストリアセテートフィルムを 1550mm 幅に断裁し、その後、テンターで幅方向に10%延伸しながら、 70°C の乾燥温度で乾燥させ、その後、 120°C と 135°C との各乾燥ゾーンを多数のロールで搬送させながら乾燥を終了させ、 1330mm 幅にスリッティングして、フィルム両端に幅 10mm 、高さ $5\mu\text{m}$ のナール加工をエアー面側に施して、セルローストリアセテートフィルムである光学フィルム1を作製した。光学フィルム1の膜厚は $40\mu\text{m}$ 、巻数は 4000m であった。

【0211】〔光学フィルム2～10の作製〕上記光学フィルム1の作製において、インライン添加液A中の紫外線吸収剤の種類及び添加量を、表1に記載のように変更した以外は同様にして、光学フィルム2～10を作製した。

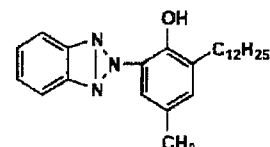
【0212】

【化17】

比較化合物1



比較化合物2



【0213】《光学フィルム試料の評価》以上のようにして作製した光学フィルム1～10について、下記に記載の方法に従って、フィルム特性の各評価を行った。

hotometer U-3200（日立製作所製）を用い、各光学フィルムの分光吸収スペクトルを測定し、 400nm と 380nm に於ける透過率を求め、以下のようにランク分けを行った。各ランクにおいて、 400nm の透過率は高い程優れており、 380nm の透過率は低い程優れている。

【0215】（ 400nm 透過率）

A：透過率80%以上

B：透過率70%以上80%未満

C：透過率60%以上70%未満

D：透過率60%未満

（ 380nm 透過率）

A：透過率5%未満

B：透過率5%以上8%未満

C：透過率8%以上10%未満

D：透過率10%以上

〔ヘイズの測定〕以下の方法に従い、2方法によるヘイズ（失透度）測定を行った。

【0216】（1枚値の測定）各光学フィルム1枚を、ASTM-D1003-52に従って、東京電色工業（株）社製T-2600DAを使用して測定した。

【0217】（3枚値の測定）各光学フィルム3枚を重ね合わせ、ASTM-D1003-52に従って、東京電色工業（株）社製T-2600DAを使用して測定した。

【0218】〔耐久性：ブリードアウトの評価〕各光学フィルムを、 80°C 、90%RHの高温高湿雰囲気下で1000時間放置後、光学フィルム表面のブリードアウト（結晶析出）の有無を目視観察を行い、下記に記載の基準に従ってブリードアウトの評価を行った。

【0219】

◎：光学フィルム表面にブリードアウトの発生が全く認められない

○：光学フィルム表面で、部分的なブリードアウトが僅かに認められる

△：光学フィルム表面で、全面に亘りブリードアウトが僅かに認められる

×：光学フィルム表面で、全面に亘り明確なブリードアウトが認められる

〔耐光性の評価〕以下に記載の方法に従い、各光学フィルムのアルカリケン化処理を行った後、偏光板を作製し、未処理試料の平行透過率（ H_0 ）と直行透過率（ H_{90} ）を測定し、下式に従って偏光度を算出した。その後、各々の偏光板をサンシャインウェザーメーター500時間、UVカットフィルター無しでの条件で強制劣化処理を施した後、再度、劣化処理後の平行透過率

（ H_0' ）と直行透過率（ H_{90}' ）を測定し、下式に従って偏光度 P_0 、 P_{500} を算出し、偏光度変化量を下記式により求めた。

ケン化工程：2モル/L NaOH 50℃ 90秒
 水洗工程：水 30℃ 45秒
 中和工程：10質量% HCl 30℃ 45秒
 水洗工程：水 30℃ 45秒
 上記条件で各試料を、ケン化、水洗、中和、水洗の順に行い、次いで80℃で乾燥を行った。

【0221】〈偏光板の作製〉厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを、沃素1kg、ホウ酸4kgを含む水溶液100kgに浸漬し、50℃で6倍に延伸して偏光膜を作った。この偏光膜の両面に、上記アルカリケン化処理を行った試料を、完全ケン化型ポリビニルアルコール5%水溶液を粘着剤として各々貼り合わせ偏光板を作製した。

【0222】〈偏光度P₀、P₅₀₀の算出〉

$$\text{偏光度 } P_0 = \left[(H_0 - H_{90}) / (H_0 + H_{90}) \right] 1/2 \times 100$$

$$\text{偏光度 } P_{500} = \left[(H_0' - H_{90}') / (H_0' + H_{90}') \right] 1/2 \times 100$$

偏光度変化量 = P₀ - P₅₀₀

P₀：強制劣化前の偏光度

P₅₀₀：強制劣化処理500時間後の偏光度

〈耐光性の判定〉以上のようにして求めた偏光度変化量を、以下に記載の基準に則り判定し、耐光性の評価を行った。

【0223】

◎：偏光度変化量10%未満

○：偏光度変化量10%以上25%未満

×：偏光度変化量25%以上

以上により得られた結果を表1に示す。

【0224】

【表1】

光学フィルム番号	紫外線吸収剤1		紫外線吸収剤2		紫外線吸収性能		ヘイズ値(%)		耐久性 ブリードアウト	耐光性	備考
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	400nm 透過率	380nm 透過率	1枚値	3枚値			
1	例示化合物 UV-11	11.0	—	—	B	A	0.1	0.5	○	◎	本発明
2	例示化合物 UV-32	11.0	—	—	A	A	0.1	0.4	○	◎	本発明
3	例示化合物 UV-4	12.0	—	—	A	A	0.1	0.5	○	◎	本発明
4	例示化合物 UV-24	10.0	—	—	A	A	0.1	0.4	○	◎	本発明
5	比較化合物1	10.0	—	—	D	A	0.1	0.6	×	◎	比較例
6	比較化合物1	7.5	—	—	A	C	0.1	0.5	×	×	比較例
7	例示化合物 UV-11	10.0	比較化合物2	4.0	B	A	0.1	0.4	○	◎	本発明
8	例示化合物 UV-32	10.0	比較化合物2	4.0	A	A	0.1	0.5	○	◎	本発明
9	例示化合物 UV-4	10.0	比較化合物2	4.0	A	A	0.1	0.5	○	◎	本発明
10	例示化合物 UV-24	9.0	比較化合物2	4.0	A	A	0.1	0.5	○	◎	本発明

【0225】表1より明らかなように、本発明に係る紫外線吸収剤を含有した本発明の光学フィルムは、比較例に対し、UV吸収性能、ヘイズ特性、耐久性及び耐光性のいずれにおいても優れていることが判る。

【0226】実施例3

《光学フィルム試料の作製》実施例2に記載の光学フィルム1の作製において、インライン添加液A中の紫外線吸収剤（例示化合物UV-11）を、表2に記載の紫外線吸収剤ポリマー及びその添加量とした以外は同様にして、光学フィルム101～108を作製し、実施例2に記載の方法に従い、UV吸収性能の評価、ヘイズの測定、耐久性（ブリードアウトの評価）及び耐光性の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

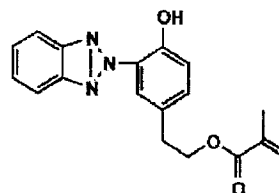
【0227】なお、表2に記載の比較化合物3のPUV

は、比較化合物3：メチルメタクリル酸との共重合体（質量比30：70）を実施例1に記載の方法に準じて調製した。

【0228】

【化18】

比較化合物3



【0229】

【表2】

光学 フィルム 番号	紫外線吸収剤 1		紫外線吸収剤 2		紫外線吸収性能		ヘイズ値(%)		耐久性 ブリード アウト	耐光性	備考
	種類	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)	400nm 透過率	380nm 透過率	1枚値	3枚値			
101	合成例化合物 PUV-17	30.4	—	—	A	A	0.1	0.5	◎	◎	本発明
102	合成例化合物 PUV-19	35.0	—	—	A	A	0.1	0.4	◎	◎	本発明
103	合成例化合物 PUV-2	27.6	—	—	A	A	0.1	0.5	◎	◎	本発明
104	比較化合物 3 の PUV	30.0	—	—	A	D	0.2	0.8	◎	×	比較例
105	比較化合物 3 の PUV	50.0	—	—	B	D	2.5	8.1	◎	×	比較例
106	合成例化合物 PUV-17	25.3	比較化合物 3	10.0	A	A	0.1	0.5	◎	◎	本発明
107	合成例化合物 PUV-19	29.2	比較化合物 3	10.0	A	A	0.1	0.4	◎	◎	本発明
108	合成例化合物 PUV-2	23.0	比較化合物 3	10.0	A	A	0.1	0.5	◎	◎	本発明

【0230】表2より明らかなように、実施例の結果と同様に本発明に係る紫外線吸収剤ポリマーを含有した本発明の光学フィルムは、比較例に対し、UV吸収性能、ヘイズ特性、耐久性及び耐光性のいずれにおいても優れていることが判る。

【0231】実施例4

反射型TFTカラー液晶表示装置を搭載した市販の携帯機器（シャープ製 パーソナルモバイルツール Zaurus 型名：MI-L1）の偏光板を注意深く剥離し、ここに実施例2、3で作製した各偏光板を、偏光方向を合わせて液晶表示パネルに張り付けた。それぞれの液晶表示パネルについて、目視にてコントラストを評価した結果、本発明の偏光板を用いた液晶表示パネルは、比較例の偏光板を用いた液晶表示パネルに対し長期間に渡って、高いコントラストが維持され、不自然な黄色みも無く、色再現性に優れていることが確認された。

【0232】

【発明の効果】本発明により、紫外部の吸収特性、透明性、耐久性（ブリードアウト故障）及び耐光性に優れた光学フィルムとそれを用いた偏光板及び表示装置を提供することができた。

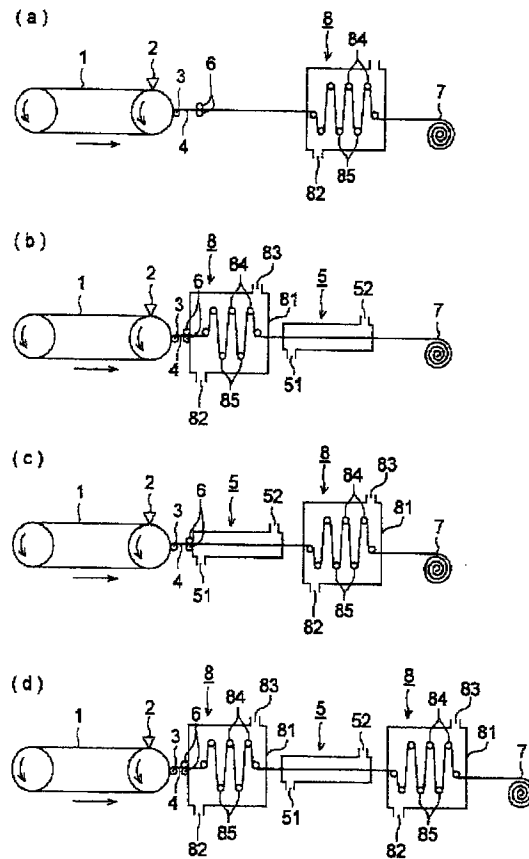
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いることのできる光学フィルムの溶液流延製膜法の好ましい一例を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 ダイス
- 4 フィルム
- 5 テンター搬送・乾燥工程
- 6 張力カット手段
- 8 ロール搬送・乾燥工程
- 84 上部搬送用ロール
- 85 下部搬送用ロール

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08L 1/00

33/14

33/24

C09K 3/00

G02B 5/22

5/30

G02F 1/1335

識別記号

104

510

F I

C08L 1/00

33/14

33/24

C09K 3/00

G02B 5/22

5/30

G02F 1/1335

テマコード (参考)

4J100

104C

510

Fターム(参考) 2H048 CA01 CA04 CA05 CA09 CA13
CA19 CA27 CA29
2H049 BA02 BA06 BB12 BB13 BB33
BB42 BB49 BC09 BC22
2H091 FA01X FA08X FA08Z FB02
LA03
4F071 AA09 AA33 AA35 AA81 AÇ12
AE05 AF30Y AH12 BB02
BC01 BC12
4J002 AB021 BB021 BB111 BC031
BD031 BD101 BD121 BE021
BE031 BG011 BG041 BG072
BG122 CE001 CF061 CF081
CG001 CH091 CL001 CM041
CN031 EU176 FD010 FD020
GP00
4J100 AL08P AM21P BA03P BA10P
BC43P BC73P CA01 DA01
JA32